

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Produção de biocombustíveis líquidos por hidrogenação, a partir de efluentes orgânicos da indústria do azeite

Miguel Alves Samúdio

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Dissertação orientada por:
Professora Doutora Paula Costa
Professora Doutora Filomena Pinto

2018

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

À minha Avó

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

*“The earth will not continue to offer its harvest,
except with faithful stewardship. We cannot say
we love the land and then take steps to destroy it
for use by future generations”*

Papa João Paulo II

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer às minhas orientadoras, a Professora Doutora Paula Costa e a Professora Doutora Filomena Pinto, por toda a simpatia e dedicação, e por toda a paciência e disponibilidade. Sei que sem as mesmas, não teria sido possível.

Ao Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), mais especificamente, à Unidade de Bioenergia, pela cedência das instalações, do equipamento necessário e do gabinete de trabalho.

À *Mui Nobre* e Honrosa Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, por me ter acolhido ao longo destes cinco anos. A todos os professores, colaboradores e funcionários da Associação de Trabalhadores (ATFCUL). Obrigado!

À minha Mãe e ao meu Pai, por serem as pessoas mais presentes na minha vida. Por toda a compreensão, por toda a disponibilidade, por todo o esforço, e acima de tudo, por nunca terem deixado de me apoiar e de acreditar em mim.

“ Os mais distantes. Os mais presentes ”

À minha irmã, por ser o meu escudo a todo o instante, por todo o apoio, toda a persistência, e porque nunca deixou de me incentivar. O meu especial obrigado!

Quero agradecer de uma forma especial à minha Avó, pela importância que teve na minha vida, e por todo o apoio incontestável. Muito Obrigado meu Anjo!

À Teresa, por ser quem é em toda a sua essência, e por todo o apoio e compreensão prestados nesta longa etapa. Obrigado Alegria!

Aos meus amigos e colegas de faculdade, por todo o apoio ao longo destes anos. Por toda a partilha, por todos os momentos, e por terem feito parte desta longa etapa. Um Bem-Haja a Todos!

Por fim, mas não menos importantes, quero agradecer a toda a minha família e amigos, por todo o apoio demonstrado, mas acima de tudo, por compreenderem a razão da minha indisponibilidade e ausência nos últimos anos. Muito obrigado a todos!

Este trabalho resulta do projeto CONVERTE (POSEUR-01-1001-FC-000001), financiado pelo Programa Operacional da Sustentabilidade e Eficiência no Uso de Recursos (POSEUR) como parte do Acordo de Parceria PORTUGAL 2020, através do Fundo de Coesão.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Abstract

The disrespected way as the Human kind subsisted on Earth, their excessive growth and denoted presence through the depletion of resources, the emission of polluting gases to the atmosphere, and the inappropriate occupation of land, caused serious alterations in the cycles of the ecosystem in which we live.

The depletion of oil reserves associated with the commonly used global energy pattern motivated communities to a sustainable awareness in order to find alternatives to fossil fuels and technologies currently used, and capable of supplying the needs of all sectors in different companies.

The use of residues of plant or animal origin in the production of advanced fuels has aroused the interest of the scientific community because, besides being evidenced as an alternative to the treatment of these residues, it results in their transformation into products of interest.

The present work consists of the evaluating of the potential of converting effluents of vegetable origin, from the oil sector into a liquid product, rich in hydrocarbons. The conversion processes used in this study were hydrogenation and pyrolysis. During these processes, the triglycerides present in the vegetative oils undergo saturation reactions, where carbon bonds decompose and compounds similar to petroleum derivatives are produced.

Initially, the reaction temperature effect for both processes was studied at 380 °C, 400 °C and 420 °C, with an initial pressure inside the autoclave of 0.55 MPa and a reaction time of 30 minutes. For both processes studied, it was observed that the increase of the reaction temperature promotes the occurrence of more intense cracking reactions, which leads to the formation of smaller compounds. For both tests, occurring at 420 °C, conversion of alkanes such as n-C₅ and n-C₆ was greater than the other tests.

Finally, the effect of changing the reactional atmosphere from reactive (hydrogen) to inert (nitrogen) was analyzed. For the temperature of 380 °C, it was found that the use of a reactive atmosphere allows to obtain products of better quality, that is, in the range of conventional fuels, between n-C₁₄ and n-C₁₈. The increase in temperature in this study revealed that, for the pyrolysis process, cracking reactions are more intense, since a greater amount of lower chain alkanes has been identified. The process that allowed to obtain a greater amount of liquid product was the hydrogenation, in the test occurred at a temperature of 420°C. However, with regard to the analysis of the composition of the species of hydrocarbons present in the different distillates, the similarities between the proportions identified for different process tests shows that the use of hydrogen as reaction gas is not an aggregate value in view of its cost.

Keywords: Hydrogenation, pyrolysis, effluents, vegetable oil, advanced fuels.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Resumo

A forma desrespeitada como o ser Humano tem subsistido no planeta Terra, e o excessivo crescimento e denotada presença do mesmo, através do esgotamento de recursos, da emissão de gases poluentes para atmosfera, e da ocupação desapropriada de terrenos, têm provocado sérias alterações nos ciclos naturais do ecossistema em que vivemos.

O esgotamento das reservas de petróleo associado ao padrão energético mundial praticado, impulsionou a comunidade a uma tomada de consciência sustentável, de modo a encontrar alternativas aos recursos fósseis e a tecnologias atualmente utilizadas, capazes de suprir as necessidades de todos os setores afetos à atividade das sociedades.

A utilização de resíduos de origem vegetal ou animal na produção de combustíveis avançados, despertou o interesse da comunidade científica, pois, para além de se evidenciar como uma alternativa ao tratamento destes resíduos, resulta na conversão dos mesmos em produtos de interesse.

O presente trabalho consiste na avaliação do potencial de conversão de efluentes de origem vegetal, provenientes do setor oleícola, num produto líquido rico em hidrocarbonetos. Os processos de conversão utilizados nestes estudos foram a hidrogenação e a pirólise. Durante estes processos, os triglicéridos presentes nos óleos vegetais sofrem reações de saturação, em que ocorre a quebra entre as ligações de carbono, e são originados compostos semelhantes aos derivados do petróleo.

Inicialmente, foi estudado o efeito da temperatura de reação, para ambos os processos, para valores de 380 °C, 400°C e 420°C, com uma pressão inicial no interior do reator de 0,55 MPa, e um tempo de reação de 30 minutos. Para ambos os processos estudados, observou-se que o aumento da temperatura de reação promove a ocorrência de reações de *cracking* mais intensas, o que leva à formação de compostos de menor peso molecular. Para ambos os ensaios, ocorridos à temperatura de 420°C, a conversão de alcanos como o n-C₅ e o n-C₆ foi superior à observada nos restantes ensaios.

Por fim, foi analisado o efeito da alteração da atmosfera reacional de reativa (hidrogénio) para inerte (azoto). Para a temperatura de 380°C, verificou-se que a utilização de uma atmosfera reativa permite a obtenção de produtos de melhor qualidade, ou seja, na gama dos combustíveis convencionais, entre o n-C₁₄ e o n-C₁₈. O aumento da temperatura neste estudo demonstrou que, para o processo de pirólise, as reações de *cracking* são mais intensas, pois identificou-se uma maior quantidade de alcanos de menor cadeia. O processo que permitiu a obtenção de maior quantidade de produto líquido foi a hidrogenação, no ensaio ocorrido à temperatura de 420°C. Contudo, e em relação à análise da composição do género de hidrocarbonetos presentes nos diferentes destilados, as semelhanças entre as proporções identificadas para ensaios de processos distintos, demonstra que a utilização de hidrogénio como gás de reação não é uma mais valia tendo em conta o seu custo.

Palavras chave: Hidrogenação, pirólise, efluentes, óleo vegetal, combustíveis avançados.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Índice

Agradecimentos	i
Abstract.....	iii
Resumo	v
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas	xiii
Simbologia e Notações utilizadas	xv
1. Introdução	1
1.1. Situação atual.....	1
1.1.1. Objetivos do projeto Converte.....	3
1.2. Descrição do trabalho	3
1.3. Biocombustíveis	4
1.3.1. Classificação dos biocombustíveis	7
1.3.2. Óleos vegetais hidrotratados (HVO)	8
1.4. Setor Oleícola	10
1.4.1. Caraterização mundial	10
1.4.2. Caraterização nacional.....	12
1.5. Matéria – Prima	18
1.5.1. Composição de óleos vegetais	18
2. Hidrogenação	23
2.1. Reações no processo de hidrogenação.....	23
2.2. Condições do processo	25
3. Pirólise	27
3.1. Processo e respetivas reações	27
4. Motivação	29
5. Parte Experimental.....	31
5.1. Caraterização da matéria-prima.....	31
5.2. Decantação da Matéria Prima.....	33
5.3. Ensaio de Hidrogenação e de Pirólise.....	33
5.3.1. Retas de calibração	35
5.4. Recolha e análise Fração gasosa.....	35
5.4.1. Composição da fração gasosa.....	36
5.5. Recolha, tratamento e análise dos produtos líquidos.....	37
5.5.1. Rendimento fase líquida e fase aquosa.....	38

5.5.2.	Destilação do produto orgânico líquido.....	38
6.	Apresentação e discussão dos resultados obtidos	41
6.1.	Estudo do efeito da temperatura na hidrogenação.....	43
6.1.1.	Rendimento mássico dos produtos	44
6.1.2.	Composição fase gasosa	45
6.1.3.	Curvas de destilação	49
6.1.4.	Composição fase líquida.....	50
6.2.	Estudo do efeito da temperatura na pirólise	53
6.2.1.	Rendimento mássico dos produtos	54
6.2.2.	Composição fase gasosa	55
6.2.3.	Curvas de destilação	59
6.2.4.	Composição fase líquida.....	60
6.3.	Estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional.....	63
6.3.1.	Rendimento mássico dos produtos	63
6.3.2.	Composição fase gasosa	64
6.3.3.	Curvas de destilação	67
6.3.4.	Composição fase líquida.....	70
7.	Conclusões	76
8.	Críticas ao trabalho e sugestões	81
9.	Referências.....	83
	ANEXO A.....	86
	ANEXO B.....	93

Índice de Figuras

Figura 1.1: Evolução das emissões de CO ₂ , em milhões de metros cúbicos, resultantes da utilização de combustíveis fósseis nos diferentes continentes entre os anos de 2000 e 2015. (Adaptado de: EIA, 2015)	2
Figura 1.2: Distribuição das fontes de emissões de CO ₂ , em percentagem (%), resultantes da operação dos diversos setores em Portugal. (Fonte: DGEG, 2015)	2
Figura 1.3: Evolução da produção de biocombustíveis no Brasil, EUA, União Europeia, e no mundo, em milhões de barris por dia, entre os anos de 1995 e de 2016. (Adaptado de: EIA, 2018)	5
Figura 1.4: Evolução do consumo de biocombustíveis no Brasil, EUA, União Europeia, e no mundo, em milhões de barris por dia, entre os anos de 1995 e de 2016. (Adaptado de: EIA, 2018)	5
Figura 1.5: Distribuição percentual do tipo de matéria prima utilizada na produção de biocombustíveis em Portugal no ano de 2015. (Adaptado de: ENMC, 2016)	6
Figura 1.6: Distribuição geográfica da área de olival existente na bacia mediterrânica. (Fonte: Oteros, 2014)	10
Figura 1.7: Classificação climática de Köppen-Geiger para as regiões de Portugal Continental, clima mediterrânico (Csa e Csb) e clima semiárido (BSk).	10
Figura 1.8: Distribuição percentual da produção mundial de azeite e respetiva quantidade produzida, na campanha de 2016/2017. (Adaptado de: IOC, 2018)	11
Figura 1.9: Distribuição percentual do consumo mundial de azeite e respetiva quantidade consumida, na campanha de 2016/2017. (Adaptado de: IOC, 2018)	12
Figura 1.10: Distribuição percentual dos principais países exportadores e importadores de azeite na campanha de 2016/2017. (Adaptado de: IOC, 2018)	12
Figura 1.11: Evolução da superfície de olival para produção de azeite, nas diferentes regiões de Portugal, entre os anos de 1995 e de 2017. (Adaptado de: INE, 2018)	13
Figura 1.12: Evolução da quantidade de azeitona oleificada nas diferentes regiões de Portugal, entre os anos de 1995 e de 2017. (Adaptado de: INE, 2018)	13
Figura 1.13: Evolução da quantidade de azeitona oleificada em Portugal, entre os anos de 1995 e de 2017. (Adaptado de: INE, 2018)	14
Figura 1.14: Evolução da quantidade de lagares do tipo particular, cooperativo e industrial, a operarem em Portugal entre os anos de entre os anos de 1995 e de 2017. (Adaptado de: INE, 2018)	15
Figura 1.15: Evolução da quantidade de lagares em exploração por tipo de sistema de extração utilizado (entre 1995 e 2017). (Adaptado de: INE, 2018)	15

Figura 1.16: Diagrama dos processos de extração utilizados na produção de azeite, extração contínua de 2 ou 3 fases (à esquerda) e extração tradicional (à direita). (Adaptado de: Ferraz, 2012)	16
Figura 1.17: Processos de tratamento de efluentes da indústria oleica. (Adaptado de: Reis, 2016) ..	17
Figura 1.18: Estrutura molecular de ácidos gordos, glicerol e triglicérido. (Adaptado de: Barradas, 2013).....	19
Figura 2.1: Reações que ocorrem durante o processo de hidrogenação. Em que (n): número ímpar; (x, y, z): nº de ligações: duplas (=) e simples (-). (Adaptado de: Veriansyah, et al., 2011)	24
Figura 5.1: Representação esquemática da instalação experimental utilizada nos ensaios da presente dissertação. 1-Autoclave; 2-Forno; 3-Tubo de entrada de gases; 4-Tubo de saída de gases; 5-Tubo acoplado a um disco de segurança; 6-Redutor de pressão; 7-Medidor de gases; 8-Circuito de leitura da temperatura do reator; 9-Manómetro; 10-Circuito de leitura da pressão na autoclave; 11-Termopar; 12-Medidor de temperatura do forno; 13-Controlador digital do reator; 14-Controlador digital do forno; 15-Circuito de leitura da tempera do forno; 16-Válvula de recolha de gases; 17-Banho de arrefecimento.	34
Figura 6.1: Evolução da temperatura e pressão durante a fase de aquecimento (0 a 28 min), o tempo de reação (28 a 58 min), e o arrefecimento (58 a 61 min) no ensaio 2, ocorrido a 400 °C.	43
Figura 6.2: Efeito da temperatura no rendimento mássico dos produtos líquidos, aquosos e gasosos obtidos no processo de hidrogenação. Tempo de reação = 30 min; Pressão = 80 psi (0,55MPa).....	44
Figura 6.3: Percentagem volumétrica relativa de hidrocarbonetos (C _n H _m), CO ₂ e CO, presentes no gás resultante dos ensaios de hidrogenação.	45
Figura 6.4: Percentagem volumétrica relativa dos hidrocarbonetos presentes no gás resultante dos ensaios de hidrogenação. . Metano - CH ₄ ; Etileno – C ₂ H ₄ ; Etano - C ₂ H ₆ ; Propeno - C ₃ H ₆ ; Propano - C ₃ H ₈ ; isoButano - C ₄ H ₁₀ ; Buteno - C ₄ H ₈ ; nButano - C ₄ H ₁₀	46
Figura 6.5: Massa volúmica da fase gasosa recolhida dos ensaios de hidrogenação. Tempo de reação = 30 min; Pressão = 80 psi (0,55MPa).	47
Figura 6.6: Massa volúmica e poder calorífico superior (PCS) dos gases formados durante a reação de hidrogenação, ou seja, não contabilizando a presença do hidrogénio nos gases recolhidos.	48
Figura 6.7: Percentagens das frações obtidas através do processo de destilação da fase líquida dos ensaios de hidrogenação: a 1ª fração destilada, a 2ª fração destilada e o resíduo.	49
Figura 6.8: Comparação das curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da temperatura no processo de hidrogenação.	50
Figura 6.9: Composição volumétrica em compostos aromáticos, em n-alcanos e em n-alcenos, da fase líquida obtida nos processos de hidrogenação.....	51
Figura 6.10: Percentagem volumétrica relativa de n-alcanos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da temperatura no processo de hidrogenação.....	52

Figura 6.11: Evolução da temperatura e pressão durante a fase de aquecimento (0 a 28 min), o tempo de reação (28 a 58), e o arrefecimento (58 a 65 min) no ensaio 2, ocorrido a 380 °C.	54
Figura 6.12: Efeito da temperatura no rendimento mássico dos produtos líquidos, aquosos e gasosos obtidos no processo de pirólise. Tempo de reação = 30 min; Pressão = 80 psi (0,55MPa).	55
Figura 6.13: Percentagem volumétrica relativa de hidrocarbonetos (C_nH_m), CO_2 e CO , presentes no gás resultante dos ensaios de pirólise.	56
Figura 6.14: Percentagem volumétrica relativa dos hidrocarbonetos presentes no gás resultante dos ensaios de pirólise. Metano - CH_4 ; Etileno – C_2H_4 ; Etano - C_2H_6 ; Propeno - C_3H_6 ; Propano - C_3H_8 ; isoButano - C_4H_{10} ; Buteno - C_4H_8 ; nButano - C_4H_{10}	56
Figura 6.15: Massa volúmica da fase gasosa recolhida dos ensaios de pirólise. Tempo de reação = 30 min; Pressão = 80 psi (0,55MPa).....	57
Figura 6.16: Massa volúmica e poder calorífico superior (PCS) dos gases formados durante a reação de pirólise, ou seja, não contabilizando a presença do azoto nos gases recolhidos.....	58
Figura 6.17: Percentagens das frações obtidas através do processo de destilação da fase líquida dos ensaios de pirólise: a 1ª fração destilada, a 2ª fração destilada e o resíduo.....	59
Figura 6.18: Comparação das curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da temperatura no processo de pirólise.....	60
Figura 6.19: Composição volumétrica em compostos aromáticos, em n-alcanos e em n-alcenos, da fase líquida obtida nos processos de pirólise.....	61
Figura 6.20: Percentagem volumétrica relativa de n-alcanos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da temperatura no processo de pirólise.	62
Figura 6.21: Rendimento mássico dos produtos líquidos, aquosos e gasosos obtidos a partir dos processos de hidrogenação e de pirólise realizados a 380, 400 e 420°C. Tempo de reação = 30 min; Pressão = 80 psi (0,55MPa).	63
Figura 6.22: Efeito da alteração da atmosfera reacional na percentagem volumétrica relativa de hidrocarbonetos (C_nH_m), CO_2 e CO , presentes no gás resultante dos ensaios de hidrogenação e de pirólise.	64
Figura 6.23: Comparação entre a percentagem volumétrica relativa dos hidrocarbonetos presentes no gás resultante dos ensaios de hidrogenação e de pirólise. . Metano - CH_4 ; Etileno – C_2H_4 ; Etano - C_2H_6 ; Propeno - C_3H_6 ; Propano - C_3H_8 ; isoButano - C_4H_{10} ; Buteno - C_4H_8 ; nButano - C_4H_{10}	65
Figura 6.24: Variação dos valores de massa volúmica e de poder calorífico superior (PCS) relativos aos gases formados durante a reação de hidrogenação ou de pirólise, ou seja, não contabilizando a presença dos gases de reação (hidrogénio ou azoto) nos gases recolhidos.	67

Figura 6.25: Comparação entre as percentagens volúmicas das frações obtidas através da destilação da fase líquida dos ensaios de hidrogenação e de pirólise: 1ª fração destilada, 2ª fração destilada e resíduo.....	67
Figura 6.26: Comparação entre as curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional, à temperatura de 380°C, com as curvas de destilação de combustíveis convencionais (derivados de petróleo) como a gasolina e o gasóleo.	68
Figura 6.27: Comparação entre as curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional, à temperatura de 400°C, com as curvas de destilação de combustíveis convencionais (derivados de petróleo) como a gasolina e o gasóleo.	69
Figura 6.28: Comparação entre as curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional, à temperatura de 420°C, com as curvas de destilação de combustíveis convencionais (derivados de petróleo) como a gasolina e o gasóleo.	69
Figura 6.29: Cromatograma com a identificação dos alcanos presentes no destilado obtido no ensaio de hidrogenação à temperatura de 420°C, através cromatografia gasosa com espetrometria de massa (GC-MS), com o espectro de massa 57 (específico dos alcanos).....	71
Figura 6.30: Cromatograma com a identificação dos alcanos presentes no destilado obtido no ensaio de pirólise à temperatura de 420°C, através cromatografia gasosa com espetrometria de massa (GC-MS), com o espectro de massa 57 (específico dos alcanos).....	70
Figura 6.31: Efeito da alteração da atmosfera reacional na composição volumétrica em compostos aromáticos, n-alcanos e n-alcenos, da fase líquida obtida nos processos de hidrogenação e de pirólise.	71
Figura 6.32: Percentagem volumétrica relativa de n-alcanos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional nos ensaios realizados á temperatura de 380°C. 73	73
Figura 6.33: Percentagem volumétrica relativa de n-alcanos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional nos ensaios realizados á temperatura de 400°C. 74	74
Figura 6.34: Percentagem volumétrica relativa de n-alcanos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional nos ensaios realizados á temperatura de 420°C. 75	75

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Classificação dos diferentes tipos de biocombustíveis por 1ª, 2ª ou 3ª geração, matérias primas e processos que lhes dão origem. (Adaptado de: Barradas, 2013; ENMC, 2018).....	7
Tabela 1.2: Propriedades típicas de combustíveis como o HVO e o diesel convencional. (Adaptado de: Aatola, et al, 2008).....	9
Tabela 1.3: Principais inputs e outputs na produção de azeite segundo os três sistemas de extração existentes. (Adaptado de: Ferraz, 2012)	16
Tabela 1.4: Exemplo de ácidos gordos presentes nos óleos e gorduras, e respetivos números de átomos de carbono (a) e número de ligações duplas (b), fórmulas e estruturas moleculares. (Adaptado de: Hoekman, et al., 2012).....	19
Tabela 1.5: Composição em ácidos gordos de alguns óleos vegetais, em que (a) é o número de átomos e (b) o número de ligações duplas. (Adaptado de: (Bezergianni, et al., 2012; Hoekman, et al., 2012; Fonseca, 2013).....	20
Tabela 1.6: Síntese dos constrangimentos identificados na concretização dos objetivos do PNGR, numa perspetiva SWOT. (Fonte: Diário da República n.º 52/2015)	22
Tabela 2.1: Quadro resumo dos estudos sobre o processo de hidrogenação de óleos de origem vegetal, as condições experimentais dos mesmos, principais produtos obtidos e respetivos rendimentos.....	26
Tabela 3.1: Características reacionais das tecnologias de pirólise existentes. (Adaptado de: Bridgwater, 2003)	27
Tabela 3.2: Quadro resumo dos estudos sobre o processo de pirólise de óleos de origem vegetal, as condições experimentais dos mesmos, principais produtos obtidos e respetivos rendimentos.....	28
Tabela 5.1: Composição da matéria-prima em ácidos gordos, em percentagem de massa %(m/m).	Erro! Marcador não definido.
Tabela 5.2: Caracterização da matéria-prima utilizada nos ensaios do presente estudo.....	32
Tabela 6.1: Apresentação dos ensaios realizados na presente dissertação relativos aos processos de hidrogenação e de pirólise, e as respetivas condições experimentais.....	41
Tabela 6.2: Principais características e parâmetros reacionais dos ensaios considerados para a realização dos estudos da presente dissertação.....	43

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Simbologia e Notações utilizadas

APPB	–	Associação Portuguesa de Produtores de Biocombustíveis
C ₅	–	Pentano
C ₆	–	Hexano
C ₇	–	Heptano
C ₈	–	Octano
C ₉	–	Nonano
C ₁₀	–	Decano
C ₁₁	–	Undecano
C ₁₂	–	Dodecano
C ₁₃	–	Tridecano
C ₁₄	–	Tetradecano
C ₁₅	–	Pentadecano
C ₁₆	–	Hexadecano
C ₁₇	–	Heptadecano
C ₁₈	–	Octadecano
C ₁₉	–	Nonadecano
C ₂₀	–	Eicosano
C ₂₁	–	Heneicosano
C ₂₂	–	Docosano
C ₂₃	–	Tricosano
C ₂₄	–	Tetracosano
C _n H _m	–	Hidrocarbonetos
CO	–	Monóxido de Carbono
CO ₂	–	Dióxido de Carbono
EIA	–	<i>Energy Information Administration</i>
FAEE	–	<i>Fatty Acid Ethyl Esters</i>
FAME	–	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>
GEE	–	Gases de Efeito de Estufa
H ₂	–	Hidrogénio
H ₂ O	–	Água
HVO	–	<i>Hydrotreated Vegetable Oil</i>
IEA	–	<i>International Energy Agency</i> (Agência Internacional da Energia)
INE	–	Instituto Nacional de Estatística
IOC	–	<i>International Olive Council</i> (Conselho Oleícola Internacional)
LHSV	–	<i>Liquid Hourly space velocity</i>
MCM41	–	<i>Mobil Composition of Matter No. 41</i>
MP	–	Matéria-prima
N ₂	–	Azoto
O ₂	–	Oxigénio

OAU	–	Óleo alimentar usado
PCS	–	Poder calorífico superior
PNGR	–	Plano Nacional de Gestão de Resíduos
PO SEUR	–	Programa Operacional Sustentabilidade e Eficiência no Uso de Recursos
UE	–	União Europeia
ZSM-5	–	<i>Zeolite Socony Mobil #</i>

1. Introdução

Nas últimas décadas, o planeta Terra tem enfrentado sérias dificuldades na manutenção dos seus ciclos naturais, capazes de sustentar todo o equilíbrio entre ecossistemas e mantendo a sua biodiversidade. Uma das principais causas deste desequilíbrio é o crescimento demográfico, que implicou o uso intensivo dos solos e recursos naturais, assim como um maior consumo de energia nos diversos setores da sociedade. Numa época totalmente dominada pelo consumo de combustíveis fósseis, responsáveis pela emissão de grandes quantidades de gases de efeito de estufa para a atmosfera, tornou-se crucial o desenvolvimento de fontes alternativas de energia, capazes de suprir as necessidades dos diversos setores de forma sustentável e económica. Para além dos fatores referidos, é de salientar que as reservas de combustíveis fósseis não têm uma distribuição geográfica regular, o que contribuiu para a dependência energética entre países.

Atualmente, vive-se uma época de transição do panorama energético mundial, tendo o setor de produção de energia apresentado já diversas alternativas de produção de energias renováveis, capazes de substituir a energia de origem fóssil, pelo aproveitamento de recursos naturais renováveis.

O setor dos transportes, é ainda dependente do consumo de derivados do petróleo. Numa tentativa de diminuir as emissões poluentes para a atmosfera, começaram a ser introduzidas pequenas percentagens de combustíveis de origem biológica (vegetal e animal) nos combustíveis tradicionais. A recente tecnologia da mobilidade elétrica, que se tem revelado bastante promissora, foi também uma das recentes inovações tecnológicas desenvolvidas com o intuito de minimizar o consumo de derivados fósseis. No entanto, ainda não existe um mercado competitivo, bem como os recursos utilizados na produção das atuais baterias não são considerados de renováveis.

A presente dissertação tem o intuito de avaliar o potencial de conversão de um efluente orgânico, de origem vegetal, numa mistura rica em hidrocarbonetos. Esta mistura pode ser utilizada como fonte de energia, ou matéria-prima, permitindo a valorização de um resíduo que teria que ser tratado ou eliminado, e ao mesmo tempo, diminuindo o impacto ambiental associado à origem da matéria prima, e à utilização da mesma como fonte energética.

1.1. Situação atual

O excessivo consumo de derivados de petróleo, tem-se revelado preocupante a nível ambiental, pois tem contribuído para uma intensificação do efeito de estufa, assim como é responsável pela produção de resíduos perigosos para a saúde humana. As alterações climáticas verificadas são uma consequência da ação antropogénica em todo o planeta.

Como se verifica na Figura 1.1, as emissões de CO₂ (dióxido de carbono) derivadas do consumo de fontes fósseis variam de acordo com o continente ou país em questão, quer pela maior concentração populacional, quer pelo menor ou maior desenvolvimento económico, existindo uma relação direta entre o mesmo e o consumo energético dos diferentes países. Em países com muita população ou com um forte crescimento económico, como a China, os Estados Unidos da América (EUA) e a Índia, as emissões de Gases de Efeito de Estufa (GEE) são mais acentuadas, pois existe uma maior utilização de combustíveis fósseis no seu padrão de consumo energético.

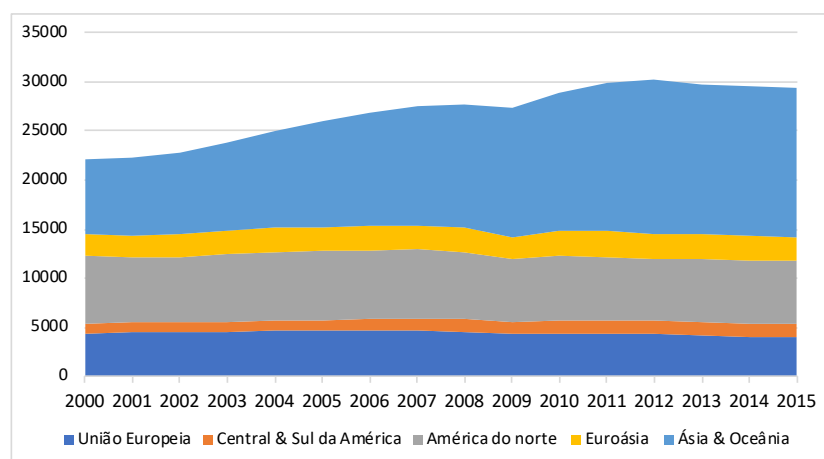


Figura 1.1: Evolução das emissões de CO₂, em milhões de metros cúbicos, resultantes da utilização de combustíveis fósseis nos diferentes continentes entre os anos de 2000 e 2015. (Adaptado de: EIA, 2015)

Ao longo do intervalo de tempo apresentado, verifica-se que as emissões de CO₂ se mantiveram relativamente constantes, à exceção da Ásia e Oceânia, em que existe um progressivo aumento até ao ano de 2011, seguido de uma estabilização. As emissões de GEE da União Europeia apresentam valores inferiores, face aos restantes países, dado que de 1990 a 2000 foram adotadas estratégias e medidas de redução de emissões destes gases, o que contribuiu significativamente para a redução da sua emissão.

Em Portugal, como se verifica na Figura 1.2, as emissões de CO₂ são essencialmente provenientes do setor energético, seguido do setor dos transportes. Nos últimos anos tem-se assistido a uma consciencialização e aposta na utilização de fontes de energia renovável por todo o país, e são diversos os projetos e iniciativas criados no seguimento de políticas energéticas, que têm por objetivo a transição energética nacional de um modo sustentável, eficiente e económico.

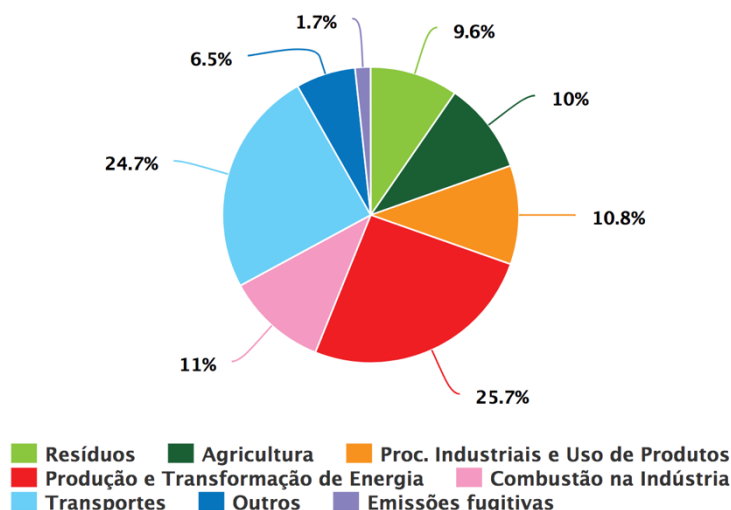


Figura 1.2: Distribuição das fontes de emissões de CO₂, em percentagem (%), resultantes da operação dos diversos setores em Portugal. (Fonte: DGEG, 2015)

O Programa Operacional de Sustentabilidade e Eficiência no Uso de Recursos (PO SEUR), criado no seguimento da Decisão de Execução da Comissão Europeia, em 16 de dezembro de 2014, é um dos 16 programas criados para a operacionalização da Estratégia Portugal 2020 (acordo entre Portugal e a comissão Europeia). Este programa tem como objetivo contribuir para o crescimento sustentável, impulsionando uma economia de baixo carbono em todos os setores, com uma utilização mais eficiente

de recursos, e na promoção da consciencialização por parte de toda a comunidade face às alterações climáticas e à prevenção e gestão de riscos. (PO SEUR)

O projeto Converte, executado pelo Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG, I.P), e objetivado segundo o PO SEUR e a Estratégia Portugal 2020, pretende identificar de forma objetiva e quantitativa, as diferentes tipologias de biomassas endógenas que possam ser utilizadas em soluções tecnológicas para a produção de energia elétrica, de calor, vetores energéticos e em particular de biocombustíveis avançados. (Projeto Converte)

1.1.1. Objetivos do projeto Converte

O projeto Converte tem como principais objetivos:

- Identificar de modo objetivo e quantitativo as diferentes tipologias de biomassas endógenas produzidas em Portugal;
- Criar uma grelha de classificação energética das diferentes tipologias de biomassa que relacione as mesmas com oito possíveis tecnologias de conversão em produtos energéticos;

Este projeto encontra-se dividido em seis atividades distintas, cada uma com objetivos específicos. As atividades referidas são:

Atividade 1 – Potencial para aproveitamento da energia presente na fração sólida dos resíduos urbanos;

Atividade 2 – Potencial para energia de bio resíduos produzidos em contexto industrial;

Atividade 3 – Potencial de Portugal continental para plantação de culturas energéticas;

Atividade 4 – Tecnologias de conversão e respetivos produtos energéticos;

Atividade 5 – Análise do Ciclo de Vida e cálculo do Valor Sustentável;

Atividade 6 – Plano de comunicação para a comunidade e para a indústria.

(Projeto Converte)

1.2. Descrição do trabalho

A realização desta dissertação foi efetuada no âmbito do projeto Converte, tendo o intuito de avaliar o potencial de conversão de efluentes líquidos do setor oleícola, numa mistura de hidrocarbonetos com interesse e valor comercial. A estrutura seguida para a elaboração da presente dissertação é apresentada de seguida.

Neste primeiro capítulo, efetua-se uma introdução às problemáticas atuais, assim como uma contextualização do setor oleícola, da indústria produtora de biocombustíveis e dos métodos atuais de tratamento dos efluentes utilizados como matéria prima (MP).

No Capítulo 2, é apresentado o processo termoquímico de hidrogenação, as respetivas reações e condicionantes do processo, assim como a revisão bibliográfica efetuada acerca deste processo, e da sua utilização na conversão de óleos vegetais.

No Capítulo 3, efetua-se uma breve apresentação do processo de pirólise, da sua aplicabilidade, e dos parâmetros condicionantes da reação. Neste capítulo é também apresentada a revisão bibliográfica efetuada acerca do processo de pirólise, e da sua utilização na conversão de óleos vegetais em hidrocarbonetos.

No Capítulo 4, são apresentados os principais objetivos e os aspetos inovadores que levaram à escolha e à execução desta dissertação.

A metodologia seguida na execução dos diferentes ensaios, assim como a caracterização da matéria-prima utilizada, é efetuada no Capítulo 5.

No Capítulo 6, são apresentados os resultados dos estudos efetuados, e é realizada uma análise e discussão dos mesmos, de acordo com os parâmetros calculados ao longo da metodologia.

No Capítulo 7, são expostas as principais conclusões retiradas pela execução dos ensaios.

No Capítulo 8, apresentam-se algumas críticas ao trabalho efetuado, assim como algumas propostas para trabalhos futuros.

1.3. Biocombustíveis

Na transição energética em que se encontra a sociedade atual, têm sido tomadas medidas de modo a encontrar alternativas viáveis ao uso do carvão, do petróleo ou do gás natural, tanto para a produção de energia como para o setor da mobilidade.

No caso da energia são já exploradas diversas fontes de energia renovável, como a fotovoltaica, a eólica, das marés, entre outras.

No setor da mobilidade, foram já encontradas soluções como as pilhas de combustível, os carros elétricos e os híbridos. No entanto, a transição para este género de veículos ocorrerá de forma lenta e gradual, devido à inexistência de um mercado competitivo e do elevado custo de fabrico das baterias atualmente utilizadas.

De acordo com a Diretiva 2009/28/CE, um biocombustível é um combustível que se encontra no estado líquido ou gasoso e que é obtido a partir da biomassa. Por sua vez, a diretiva define a biomassa, como sendo a fração biodegradável de produtos, resíduos e detritos de origem biológica, provenientes da agricultura (incluindo substâncias de origem animal e vegetal), da exploração florestal e de indústrias de afins, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos. (Diretiva 2009/28/CE)

A produção de biocombustíveis iniciou a sua expansão na década de 70 no Brasil, durante a primeira crise petrolífera. Desde então, a produção de biocombustíveis como o bioetanol tem sido efetuado maioritariamente por países como o Brasil e o Estados Unidos da América.

Na maioria dos países produtores de biocombustíveis, as matérias primas utilizadas são o óleo de soja (Argentina, Brasil e EUA), o óleo de colza (União Europeia, Canadá e Rússia) e o óleo de palma (Malásia e Indonésia). Em alguns destes países, existe já uma utilização significativa de óleos alimentares usados (OAU) e de gorduras animais, como matéria-prima na produção de biocombustíveis. (EIA, 2018)

Na Figura 1.3, é apresentada a evolução da produção de biocombustíveis a nível mundial, entre os anos de 1995 e de 2016.

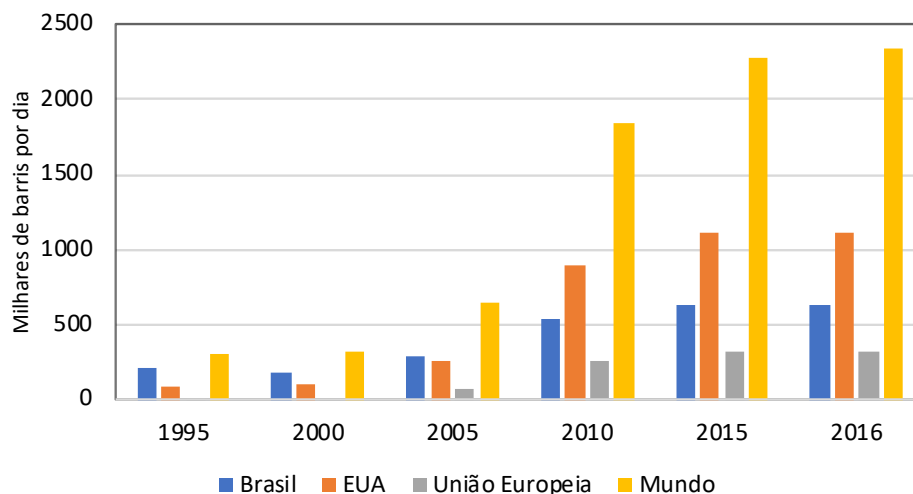


Figura 1.3: Evolução da produção de biocombustíveis no Brasil, EUA, União Europeia, e no mundo, em milhares de barris por dia, entre os anos de 1995 e de 2016. (Adaptado de: EIA, 2018)

O Brasil, desde o início da produção de bioetanol (a partir da cana-de-açúcar), manteve a posição de maior produtor mundial de biocombustíveis até ao ano de 2005. A cana-de-açúcar, não sendo considerado um bem alimentar de grande importância naquele país, não deixa de implicar que o seu cultivo seja efetuado de forma intensiva e com risco para o meio ambiente. (EIA, 2018)

Como se verifica na Figura 1.3, a partir do ano de 2010, o Brasil foi ultrapassado pelos EUA na produção de biocombustíveis, com a produção intensiva de cereais como o milho, a soja e a colza. (EIA, 2018)

A evolução do consumo de biocombustíveis a nível mundial, é apresentado na Figura 1.4.

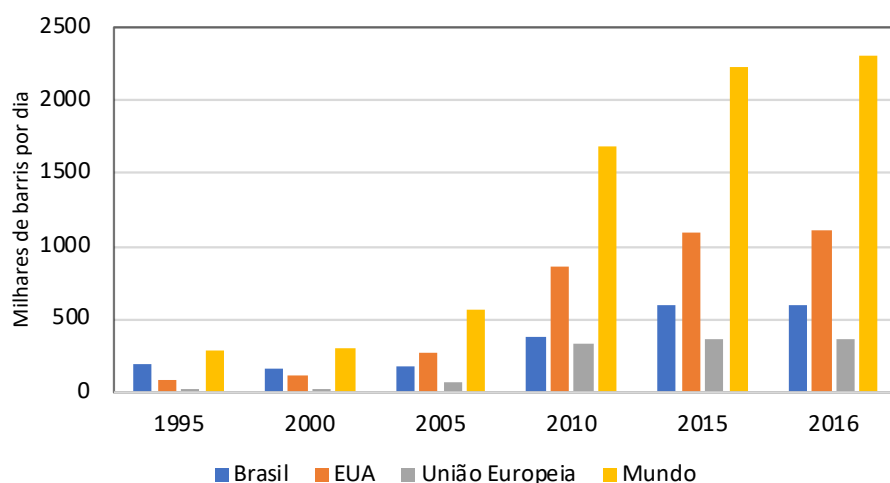


Figura 1.4: Evolução do consumo de biocombustíveis no Brasil, EUA, União Europeia, e no mundo, em milhares de barris por dia, entre os anos de 1995 e de 2016. (Adaptado de: EIA, 2018)

Relativamente ao consumo de biocombustíveis, como é possível observar, países como o Brasil e os EUA demonstram um crescimento no consumo anual. Na União Europeia (UE) o consumo permanece constante desde o ano de 2010.

Em Portugal, no ano de 2007, operavam cinco empresas produtoras de biodiesel: a Fábrica Torrejana de Biocombustíveis, a Iberol, a Prio Biocombustíveis, a Sovena Oilseeds e a Biovegetal. (DGEG, 2011)

Mais tarde, no ano de 2009, estas empresas fundaram a Associação Portuguesa de Produtores de Biocombustíveis (APPB). (ENMC, 2018)

Até ao final do ano de 2010, os grandes produtores de biodiesel em Portugal beneficiaram de uma isenção do Imposto sobre produtos Petrolíferos (IsP) (280€/1000 litros), previsto desde 2006. Estas quotas de isenção parcial foram concedidas de acordo com os seguintes critérios:

- Biocombustíveis derivados da produção agrícola endógena, provenientes de regiões abrangidas pelo Programa de Recuperação de Áreas e Setores Deprimidos da Economia;
- Biocombustíveis derivados de resíduos (gordura animal ou óleos vegetais usados) ou algas;
- Biocombustíveis obtidos em território nacional, a partir de óleos extraídos em território nacional;
- Outros biocombustíveis de produção nacional;

No ano de 2018, existem em operação sete empresas produtoras de biocombustíveis, as cinco associadas da APPB, juntamente com a Enerfuel (Sines) e a Bioportdiesel (Porto). Em conjunto, estas empresas possuem uma capacidade instalada de 645 mil ton/ano. Em termos de produção particular, segundo a APPB, existem cerca de 13 produtores de biodiesel de pequena escala, com uma capacidade total instalada de 35 mil ton/ano. (APPB, 2018)

Estes produtores, e os importadores de biocombustíveis, são obrigados à entrega exclusiva a titulares de entrepostos fiscais de produtos petrolíferos ou energéticos, que posteriormente, procedem à distribuição e introdução no mercado. Atualmente, a maior parte do biodiesel produzido em Portugal é proveniente de produtos agrícolas (óleo de colza, óleo de soja e óleo de palma) e de resíduos industriais e urbanos (OAU e gorduras animais), como se verifica na Figura 1.5. (APPB, 2018; ENMC, 2018)

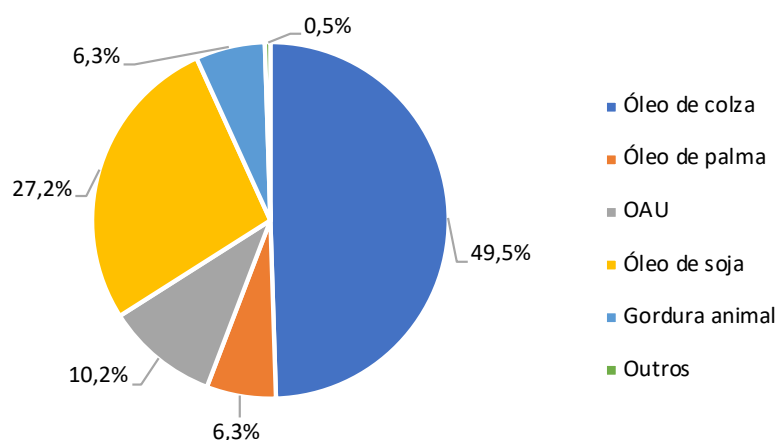


Figura 1.5: Distribuição percentual do tipo de matéria prima utilizada na produção de biocombustíveis em Portugal no ano de 2015. (Adaptado de: ENMC, 2016)

As matérias-primas inicialmente utilizadas na maioria dos países produtores de biocombustíveis são obtidas a partir de culturas alimentares como a colza, o girassol, o trigo, a soja, a beterraba, entre outros.

Desta forma, o modo como é obtida a matéria-prima para a operação industrial, começou a gerar conflito de interesses na sociedade. A obtenção destas matérias-primas é feita usualmente através da prática de culturas intensivas, que contribuem para a degradação dos solos e para a contaminação das águas superficiais e dos lençóis freáticos, pelo uso de pesticidas. A ocupação de terrenos agrícolas para este tipo de culturas pode promover o aumento do preço dos produtos agrícolas, bem como a sua eventual escassez.

1.3.1. Classificação dos biocombustíveis

Os biocombustíveis podem ser classificados de acordo com a matéria-prima da qual se obtêm, e da tecnologia utilizada na sua produção, como apresentado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Classificação dos diferentes tipos de biocombustíveis por 1ª, 2ª ou 3ª geração, matérias primas e processos que lhes dão origem. (Adaptado de: Barradas, 2013; ENMC, 2018)

	Biocombustível	Processo	Matéria Prima
1ª Geração	Biodiesel	Transesterificação	Óleos
	Bioetanol	Hidrólise enzimática/ Fermentação	Açúcares e amido
2ª Geração	Biohidrogénio	Fotólise/Fermentação	Biomassa
	Biodiesel	Transesterificação/ Hidrogenação	Óleos não alimentares, gorduras e óleos residuais
3ª Geração	Biodiesel	Gasificação	Algas, algas marinhas e alga verde
	Bioetanol	Digestão anaeróbia	
	Hidrogénio	Hidrogenação	

Em seguida, é efetuada uma síntese dos tipos de combustíveis existentes, pois durante a revisão bibliográfica efetuada, verificou-se que são utilizados termos diferentes para um mesmo género de combustível. Desta forma, os combustíveis podem ser identificados por:

- Biodiesel, um combustível que contém ésteres metílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, e com qualidade semelhante ao diesel usado convencionalmente. A este género de combustível, dá-se também o nome de FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*) no caso de ter sido utilizado o álcool metílico na sua produção, ou FAEE (*Fatty Acid Ethyl Esters*) caso tenha sido utilizado o álcool etílico;
- Bioetanol, é o álcool (etanol) produzido a partir de biomassa e/ou da fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos, que pode ser utilizado como combustível. Este combustível é obtido por fermentação;
- HVO (Óleo Vegetal Hidrotratado, do inglês *Hydrotreated Vegetable Oil*), que advém do processo de hidrotratamento de óleo vegetais ou animais, é uma alternativa ao uso dos óleos vegetais (alimentares) usados atualmente, e permite a produção de um produto com características semelhantes ao gasóleo (diesel) ou à gasolina;
- Biogasolina, resulta da primeira fração de destilação do produto líquido obtido no processo de HVO, referido anteriormente. Esta fração é constituída por hidrocarbonetos com cadeia entre 4 a

12 átomos de carbono, e com pontos de ebulição inferiores a 200°C. A composição química, bem como as restantes propriedades deste composto é semelhante aos da gasolina de origem fóssil;

- *Green Diesel*, resultante da segunda fração de destilação do HVO, é constituído por hidrocarbonetos com cadeia entre os 10 e os 19 átomos de carbono, e tem um ponto de ebulição entre os 250 e os 400°C. A sua composição química, assim como as suas restantes propriedades, são semelhantes às do gasóleo de origem fóssil.

1.3.2. Óleos vegetais hidrotratados (HVO)

Para além dos processos de produção de biodiesel já conhecidos, como a transesterificação, os óleos vegetais podem ainda ser utilizados nos processos de hidrogenação (atmosfera reativa) e de pirólise (atmosfera inerte). Nestes processos, a matéria-prima é colocada no interior de um reator, em condições de temperatura e pressão específicas, e na presença de um gás de reação. Desta forma, os triglicéridos presentes nos óleos vegetais e/ou gorduras animais, são convertidos em hidrocarbonetos de cadeia mais leve, e livre de enxofre e de compostos oxigenados. (Šimáček, et al., 2009; Bezergianni, et al., 2012; Pinto, et al., 2012; Sonthalia, et al., 2017)

O produto resultante deste processo tem a denominação de óleo vegetal hidrotratado e a sua composição é semelhante aos derivados do petróleo, mais especificamente do gasóleo. Este combustível pode também ser obtido a partir de óleos alimentares usados e de gorduras animais. De referir que os subprodutos resultantes da produção de HVO, os hidrocarbonetos gasosos, têm maior utilidade e valor comercial do que o glicerol, subproduto da produção dos FAME. (Pinto, et al., 2012)

Atualmente, o processo de hidrogenação tem suscitado o interesse da comunidade científica e da indústria. Este interesse assenta na necessidade de evitar a competição com as culturas alimentares, e de encontrar diversos recursos passíveis de serem utilizados neste processo, que graças à sua versatilidade permitem a utilização de diferentes tipos de matérias primas para a obtenção de produtos de qualidade. (Sonthalia, et al., 2017)

Durante a pesquisa efetuada na literatura, aferiu-se que diferentes nomes eram atribuídos a biocombustíveis contendo uma mistura de alcanos e olefinas (de estrutura C_nH_{2n+2}), entre os quais: “*Renewable diesel fuel*”; “*Hydrogenation derived renewable diesel*”; “*Green diesel*”; “*Hydrogen treating biodiesel*”.

Os HVO são considerados biocombustíveis de segunda geração. Foi uma empresa Finlandesa, a Neste Oil, que iniciou o processo de produção e comercialização de produtos obtidos por hidrogenação, no ano de 2007. Esta empresa utiliza um conjunto de matérias-primas vegetais e animais, e denomina o combustível resultante como NExBTL. Atualmente, esta empresa produz produtos renováveis em três refinarias: Porvoo, na Finlândia; Roterdão, na Holanda; e em Singapura. (Sonthalia, et al., 2017)

Outros produtores que utilizam esta tecnologia de produção são a ConocoPhillips (nos EUA e na Irlanda), a Universal Oil Products (no Reino Unido e na Itália), a Nippon Oil (no Japão), a SK Energy (na Coreia do Sul) e a Syntroleum (nos EUA). (Barradas, 2013; Sonthalia, et al., 2017)

1.3.2.1. Principais propriedades e vantagens na utilização dos HVO

As propriedades físicas e químicas dos produtos obtidos através do processo de HVO dependem do tipo de matéria-prima que lhes dá origem. (Agarwal, et al., 2008)

Na grande maioria dos casos, estes produtos apresentam maior poder calorífico, maior número de cetano, e melhor estabilidade oxidativa quando comparado com os biocombustíveis e os combustíveis fósseis. (Sonthalia, et al., 2017)

Os HVO possuem um menor intervalo de ignição e provocam uma menor pressão de pico nos pistões, quando comparados com o diesel convencional, o que evita o consumo excessivo de combustível na ignição e contribui para um menor desgaste no motor. Para além disso, estes combustíveis efetuam uma combustão limpa e completa o que, apesar de apresentarem emissões de hidrocarbonetos gasosos, apresentam menores emissões de partículas, de CO₂, de monóxido de carbono (CO) e de óxidos de azoto (NO_x). (Ogunkoya, et al., 2015)

Na Tabela 1.2 é apresentada uma comparação entre as propriedades características de um óleo vegetal obtido por hidrotratamento (HVO), e do diesel convencional (gasóleo).

Tabela 1.2: Propriedades típicas de combustíveis como o HVO e o diesel convencional. (Adaptado de: Aatola, et al, 2008)

Propriedades	HVO	Diesel (EN 590)
Densidade a 15 ° C [kg/m ³]	775 – 785	≈ 835
Viscosidade a 40 ° C [mm ² /s]	2,5 – 3,5	≈ 3,5
Número de cetanos	≈ 80 – 99	≈ 53
Gama de destilação [°C]	≈ 180 – 320	≈ 180 – 360
Ponto de turvação [°C]	-5 – -25	≈ -5
PCI [MJ/kg]	≈ 44,0	≈ 42,7
Total de aromáticos [%]	0	≈ 30
Poliaromáticos [%]	0	≈ 4
Teor de oxigénio [%]	0	0
Teor de enxofre [%]	< 10	< 10
Estabilidade de armazenamento	Boa	Boa

Segundo um estudo realizado pela empresa Neste Oil, em que foi efetuada uma comparação entre as emissões de GEE do HVO e do FAME, obtidos a partir da mesma MP, foi concluído que o HVO tem menores emissões associadas à sua combustão. A análise destas emissões foi efetuada por comparação com as emissões da combustão do gasóleo convencional. (Mikkonen, et al., 2012)

No mesmo estudo foi referido que quando o combustível é obtido a partir de resíduos animais e/ou vegetais, as emissões de GEE reduzem cerca de 90%, quando comparadas com as emissões do gasóleo. Caso sejam utilizados óleos vegetais, que impliquem todo um processo industrial para a sua produção, a redução de emissões de GEE associados à combustão do combustível resultante é de 50 a 60%. (Mikkonen, et al., 2012)

Deste modo, na realização dos ensaios da presente dissertação, foi utilizado um efluente líquido de origem vegetal proveniente da indústria oleica. Este efluente foi recolhido na fase de limpeza do lagar, ou seja, no final da realização da campanha oleica, e o mesmo provem da limpeza dos tanques de armazenamento do mosto oleoso. A caracterização da matéria prima utilizada, é apresentada posteriormente, no subcapítulo 5.1.

1.4. Setor Oleícola

Sendo o azeite um óleo alimentar proveniente da azeitona, a sua produção encontra-se distribuída pelo mundo nos locais em que as condições edafo-climáticas se consideram mais favoráveis para a plantação de oliveiras. O tipo de clima mais propício à plantação deste género de árvore, segundo a classificação de Köppen-Geiger, é o Clima Mediterrânico de código Csa e Csb, característico em Portugal nas zonas apresentadas na Figura 1.7. Este tipo de clima é característico das latitudes 30°N e 30°S, sendo que a maior produção de azeite mundial ocorre na primeira latitude referida, na bacia mediterrânica, como se observa na Figura 1.6.

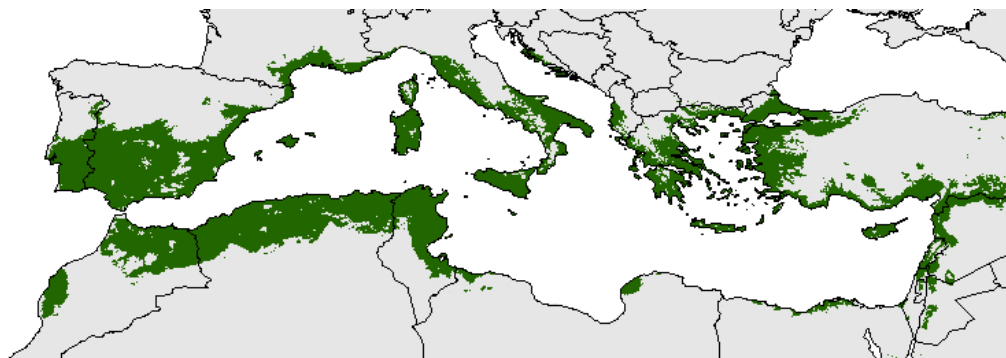


Figura 1.6: Distribuição geográfica da área de olival existente na bacia mediterrânica. (Fonte: Oteros, 2014)

1.4.1. Caracterização mundial

Segundo os dados disponibilizados pelo Conselho Oleícola Internacional (IOC), na campanha decorrida em 2016/2017, os países da bacia mediterrânica foram responsáveis por cerca de 92 % da produção mundial de azeite. Os países produtores de azeite da União Europeia, nomeadamente Espanha, Itália, Grécia e Portugal, foram responsáveis por 67% da produção mundial de azeite. (IOC, 2018)

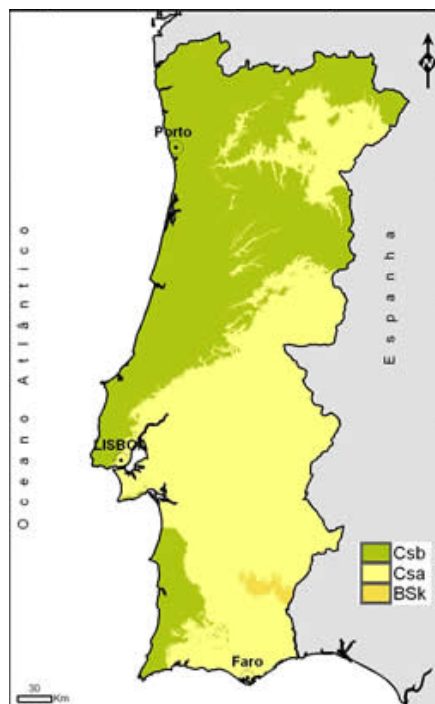


Figura 1.7: Classificação climática de Köppen-Geiger para as regiões de Portugal Continental, clima mediterrânico (Csa e Csb) e clima semiárido (BSk).

De entre os países produtores de azeite, pertencentes à UE, aquele que apresenta maiores produções nas suas campanhas é a Espanha, seguida da Itália, da Grécia e de Portugal. Espanha, na campanha decorrida em 2016/2017, foi responsável pela produção de 50% do azeite a nível mundial, cerca de 1.291.000 toneladas, como se verifica na Figura 1.8.

Em Portugal, nas campanhas decorridas entre 2004/2005 e 2014/2015 verificou-se um acentuado aumento na produção de azeite, com um incremento de 7,3 %/ano. Para o mesmo intervalo, ocorreu um crescimento da procura internacional deste produto, o que possibilitou um aumento nas exportações nacionais de 5,9%/ano. (INE, 2018)

Na Figura 1.8, são identificados os maiores produtores de azeite na campanha de 2016/2017, assim como indicadas as quantidades produzidas por cada um e respetivas percentagens relativas.

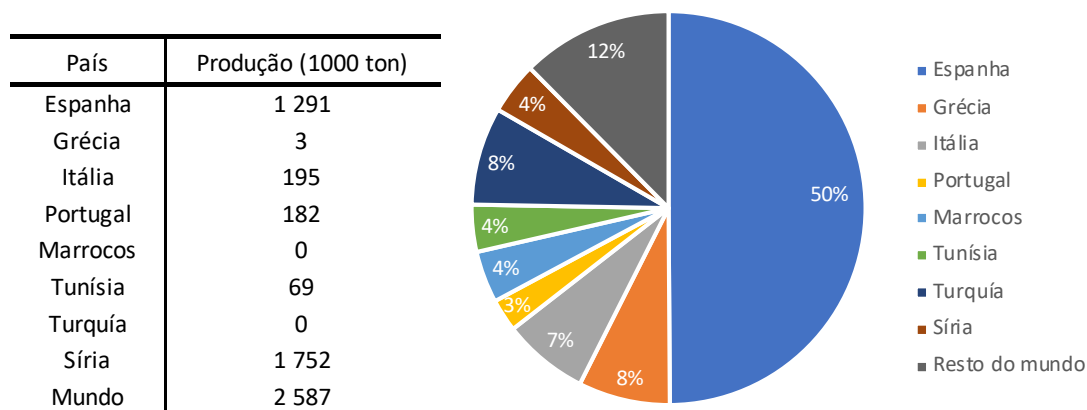


Figura 1.8: Distribuição percentual da produção mundial de azeite e respetiva quantidade produzida, na campanha de 2016/2017. (Adaptado de: IOC, 2018)

Como se verifica na figura acima, Portugal encontra-se nos oito principais produtores de azeite de todo o mundo, juntamente com outros países da UE.

Para além do papel fundamental que os países da UE desempenham na produção deste produto para todo o mundo, estes mesmos países posicionam-se também neste setor como os principais consumidores de azeite, sendo estes responsáveis pelo consumo de 51,3% do azeite consumido na campanha de 2016/2017, com um valor de 1.398.500 toneladas.

Na Figura 1.9, apresentam-se os principais países consumidores de azeite e a respetiva quantidade na campanha de 2016/2017.

Como se observa, os países como os Estados Unidos da América, o Brasil e o Japão, em que os hábitos de consumo deste produto têm vindo a aumentar, começam já a representar um peso considerável no balanço entre a produção e o consumo. Os E.U.A representam cerca de 12 % do consumo de azeite mundial na campanha de 2016/2017, ocupando a terceira posição no ranking do consumo. No entanto, para esta mesma campanha, os países que apresentaram maior consumo foi a Espanha e Portugal, com cerca de 17 e 16% do consumo de azeite a nível mundial, correspondentes a 454 e 439 mil toneladas, respetivamente. (IOC, 2018)

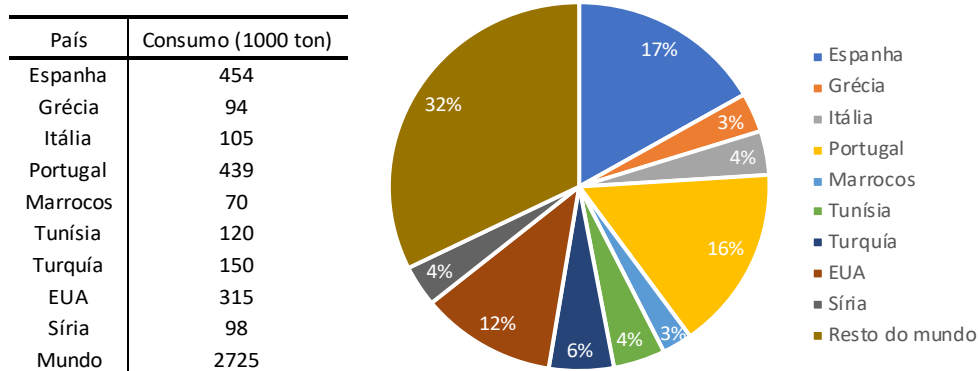


Figura 1.9: Distribuição percentual do consumo mundial de azeite e respetiva quantidade consumida, na campanha de 2016/2017. (Adaptado de: IOC, 2018)

Na Figura 1.10, são apresentados os principais países interveniente nas importações e exportações de azeite a nível mundial. Como se verifica, os fluxos comerciais deste produto, a nível mundial, apresentam-se equilibrados, o que indica que este é um setor que não gera excedentes. Ao nível de trocas internacionais, os principais países exportadores são, em grande parte, países produtores da UE, sendo responsáveis por 71,7% das exportações mundiais (558 mil toneladas). (IOC, 2018)

Como se ilustra na figura abaixo, Espanha para além de maior produtor e consumidor, é também o maior país exportador, enquanto Portugal ocupa a 5ª posição no ranking de exportações. De referir que, entre a campanha realizada em 2000/2001 e a campanha de 2016/2017, a exportações mundiais apresentaram um incremento de 55%. (IOC, 2018)

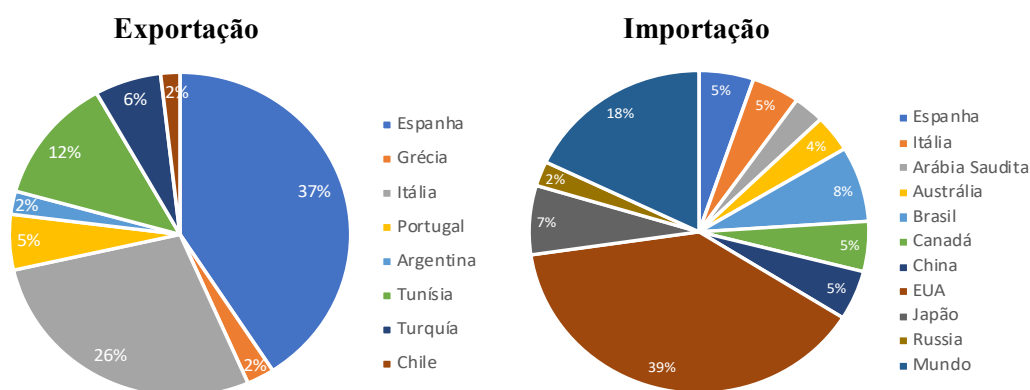


Figura 1.10: Distribuição percentual dos principais países exportadores e importadores de azeite na campanha de 2016/2017. (Adaptado de: IOC, 2018)

1.4.2. Caraterização nacional

A capacidade da indústria portuguesa de produção de grandes quantidades de azeite, e de grande qualidade, deve-se essencialmente à localização geográfica do país. Desta forma, a indústria oleica portuguesa direciona cerca de 95% da azeitona produzida para a obtenção de azeite, sendo a restante utilizada na produção de azeitona de mesa. (INE, 2018)

O cultivo de olival em território nacional encontra-se distribuído no Continente, tendo uma presença mínima na região agrária do Entre Douro e Minho e no Algarve, e concentrando-se maioritariamente no Alentejo. Na Figura 1.11, encontra-se a evolução da área ocupada por olival nas seis regiões agrárias continentais entre os anos de 1995 e 2017.

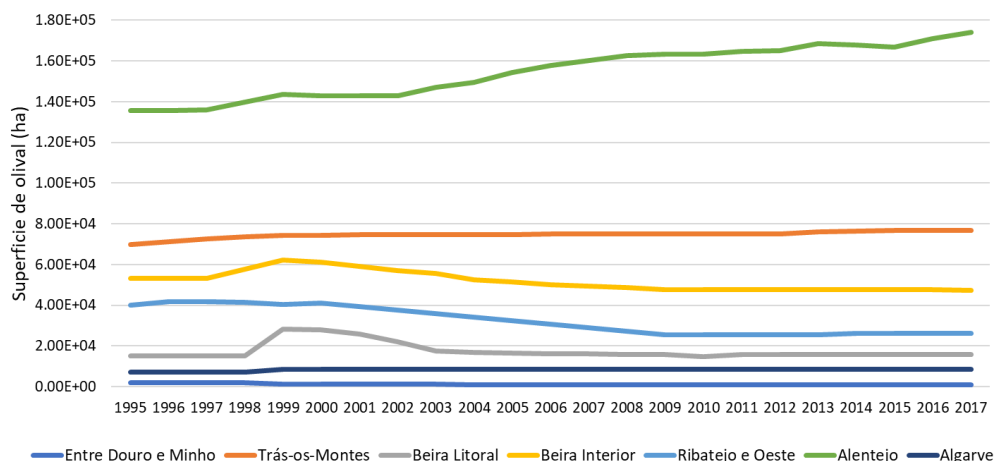


Figura 1.11: Evolução da superfície de olival para produção de azeite, nas diferentes regiões de Portugal, entre os anos de 1995 e de 2017. (Adaptado de: INE, 2018)

Como se observa, é na região do Alentejo que tem sido efetuado um maior investimento no cultivo de olival para a produção de azeitona. A superfície de olival da região em questão aumentou 21,8 % entre o ano de 2000 e de 2017. Este fato, também pode ser confirmado pela Figura 1.12, em que se verifica que a quantidade de azeitona oleificada na região do Alentejo é seis vezes superior às restantes regiões do continente. Este aumento de produção deve-se essencialmente ao aumento significativo de áreas de plantação de novos olivais intensivos, coincidindo com o sistema de regadio do Alqueva, que conta no ano de 2018 com 120 mil hectares de regadio em exploração. (EDIA, 2018)

No entanto, verifica-se também um ligeiro aumento na quantidade de azeitona oleificada na última década nas regiões de Trás-os-Montes, da Beira Litoral e do Ribatejo e Oeste.

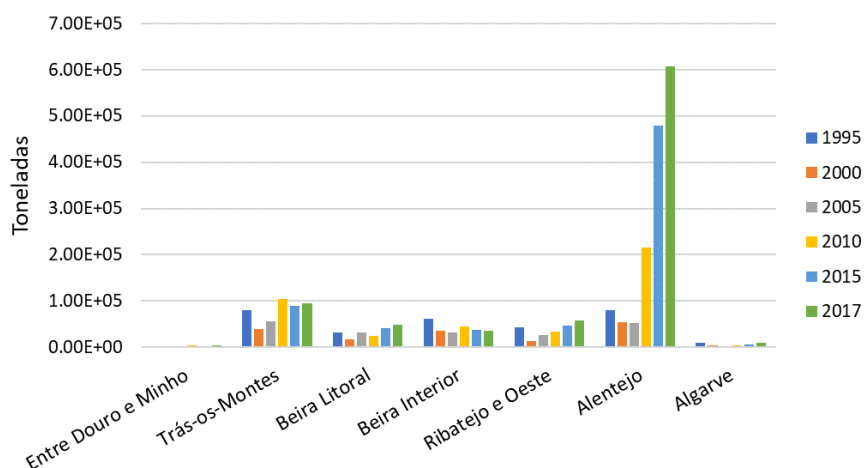


Figura 1.12: Evolução da quantidade de azeitona oleificada nas diferentes regiões de Portugal, entre os anos de 1995 e de 2017. (Adaptado de: INE, 2018)

Na campanha realizada em 2017, a região do Alentejo foi responsável pela produção de 1.058.305 hl de azeite, representando cerca de 72% da produção de azeite nacional, e impulsionando novamente o setor oleícola para os valores de produção registados nos anos 60. (IOC, 2018)

A crescente evolução na quantidade de azeitona oleificada a nível nacional, como se verifica na Figura 1.13, deve-se essencialmente ao grande investimento efetuado pelo grupo Sovena, na região do Alentejo. Este grupo, desde o ano de 2007, agregou cerca de 60 herdades distribuídas por quatro pólos de gestão e produção, fazendo assim da Oliveira da Serra a marca com o maior olival do mundo. (Ferraz, 2012)

O método de cultivo super-intensivo, fez com que a indústria da olivicultura não apenas aumentasse a sua capacidade produtiva, como produzisse produtos de qualidade superior. (Casa do Azeite, 2018)

As variações verificadas na produção de azeite devem-se essencialmente à ocorrência de anos em que as condições climáticas não foram as mais propícias, quer pela escassez de água, pelas baixas temperaturas ou pelas pragas existentes que danificam a azeitona.

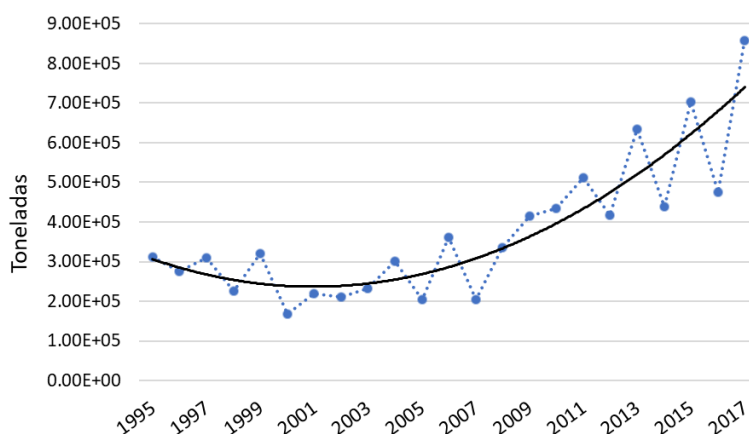


Figura 1.13: Evolução da quantidade de azeitona oleificada em Portugal, entre os anos de 1995 e de 2017. (Adaptado de: INE, 2018)

Com a modernização e industrialização do setor oleícola, as produções das maiores quantidades de azeite a nível nacional devem-se à operação de lagares industriais e cooperativos, sendo que a quantidade de lagares particulares tem vindo a diminuir.

Segundo o INE, no ano de 1995 operavam um total de 1125 lagares a nível nacional, dos quais 78% era industrial, 14 % cooperativos e 8% particulares ou de pequena dimensão. Já no ano de 2015 o número total de lagares a operar é de apenas 495, ou seja, uma redução de 56% no número de lagares ativos a nível nacional.

Na Figura 1.14, é apresentada a distribuição do tipo de lagares a operar a nível nacional entre os anos de 1995 e 2017, e é possível verificar a acentuada diminuição na quantidade de lagares do tipo particular e industrial. Quanto à quantidade de lagares cooperativos, esta não apresentou uma variação significativa no intervalo considerado.

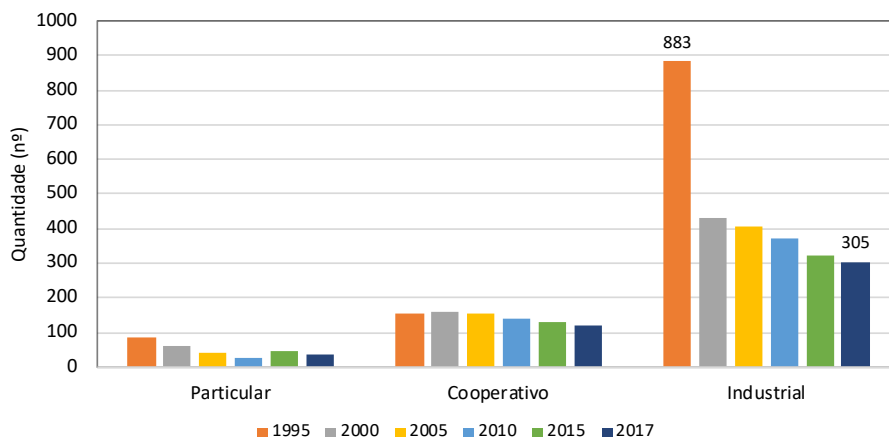


Figura 1.14: Evolução da quantidade de lagares do tipo particular, cooperativo e industrial, a operarem em Portugal entre os anos de 1995 e de 2017. (Adaptado de: INE, 2018)

Considerando que o número de lagares a operar ao longo destes 22 anos diminuiu, seria esperado que a quantidade de azeitona laborada diminuísse também. No entanto aconteceu o contrário, e isto deveu-se fundamentalmente ao melhor dimensionamento e equipamento utilizado nos lagares, assim como do método de cultivo praticado. Este facto pode também ser observado na Figura 1.15, na qual se observa uma diminuição acentuada na quantidade de lagares ativos com o método de extração tradicional, e um aumento no método de extração contínuo de duas fases, que para além de produzir mais e melhor azeite, tem associado uma menor quantidade de efluentes produzidos. No ano de 1995, o método de extração tradicional representava cerca de 88% dos métodos utilizados, e os métodos de extração contínua de 2 e 3 fases apenas 5%. Após mais de duas décadas de campanha oleicas, e através da modernização e dos métodos de extração e de cultivo, em 2017, a utilização do método tradicional representa 33 % do total, enquanto a extração contínua de duas fases e três fases aumentaram para 48% e 19%, respetivamente.

Na Figura 1.15, é possível também observar um aumento na utilização do método de extração contínua de 3 fases entre os anos de 1995 e 2005, seguida de uma diminuição até ao ano de 2015. A utilização deste método de extração implica uma grande utilização de água na limpeza e tratamento do azeite ao longo do processo, o que implica também uma grande produção de efluentes no fim da extração.

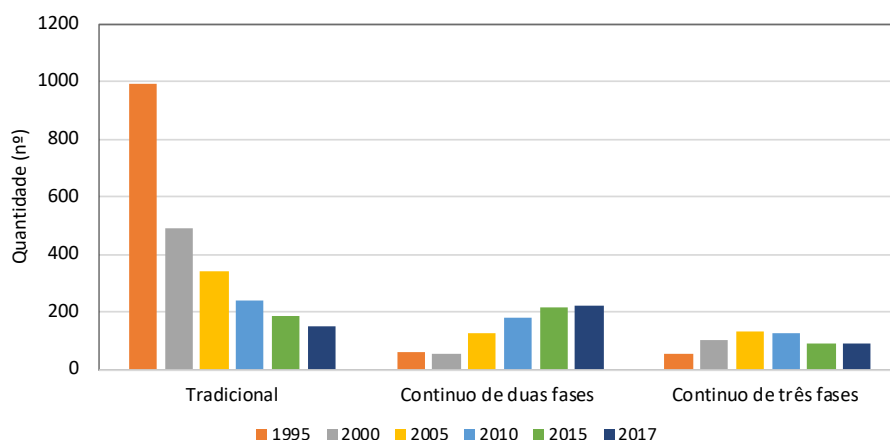


Figura 1.15: Evolução da quantidade de lagares em exploração por tipo de sistema de extração utilizado (entre 1995 e 2017). (Adaptado de: INE, 2018)

Na Figura 1.16, é apresentado um esquema dos três processos de extração utilizados, os métodos contínuos de 2 e 3 fases, mais à esquerda do esquema, e o método tradicional, por prensagem, à direita.

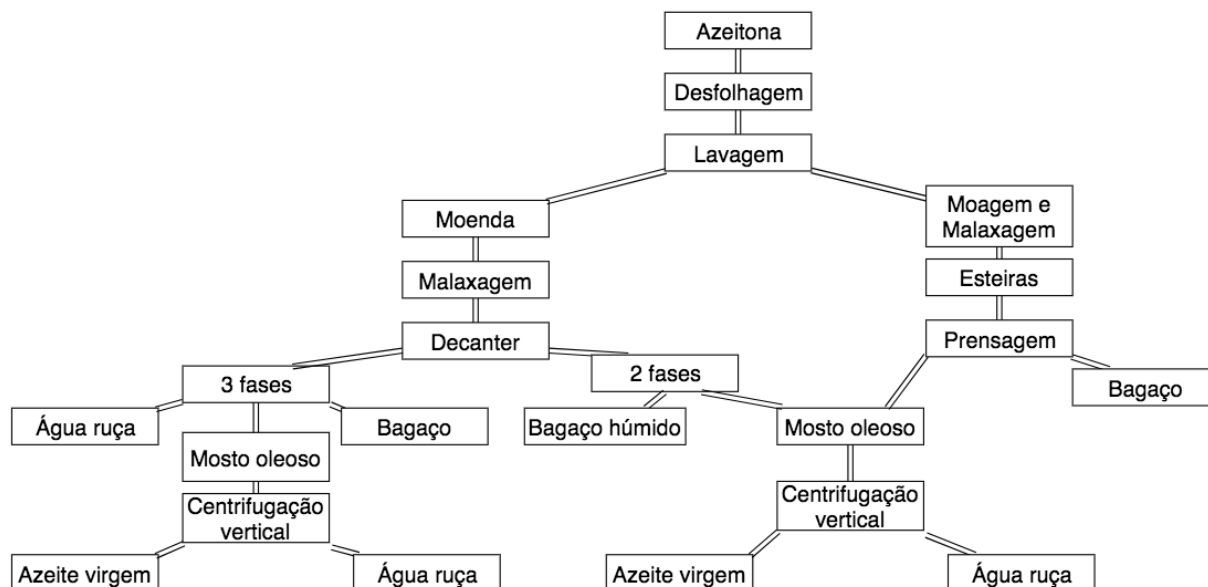


Figura 1.16: Diagrama dos processos de extração utilizados na produção de azeite, extração contínua de 2 ou 3 fases (à esquerda) e extração tradicional (à direita). (Adaptado de: Ferraz, 2012)

Como se verifica na figura, apenas na extração contínua de 3 fases se encontra a água ruça como excedente, o que indica que neste processo existem duas fases em que ocorre a introdução de água. Verifica-se também que, em termos de produtos e subprodutos, a diferença existente entre o método de extração contínua de duas fases e o tradicional, é a produção de um bagaço húmido no primeiro caso, e de um bagaço convencional, no caso do método tradicional.

De forma a verificar as principais diferenças existentes entre os três métodos de extração apresentados, na Tabela 1.3, efetuou-se a quantificação das necessidades energéticas e de recursos em cada um dos sistemas de extração.

Tabela 1.3: Principais inputs e outputs na produção de azeite segundo os três sistemas de extração existentes. (Adaptado de: Ferraz, 2012)

Processo	Input		Output	
Prensa tradicional	Azeitona	1000 kg	Azeite	200 kg
	Água de Lavagem	0,1 - 0,12 m ³	Bagaço (25% água + 6% azeite)	400 kg
	Energia	40 - 63 kWh	Água ruça (88% água)	600 kg
Decanter de 3 fases	Azeitona	1000 kg	Azeite	200kg
	Água de Lavagem	0,1 - 0,12 m ³	Bagaço (50% água + 4% azeite)	500 - 600 kg
	Água adicionada ao decanter	0,5 - 1 m ³	Água ruça (94% água + 1% azeite)	1000-1200 kg
	Água para limpeza do azeite	0,01 m ³		
Decanter de 2 fases	Energia	90 - 117 kW.h		
	Azeitona	1000 kg	Azeite	200 kg
	Água de Lavagem	0,1 - 0,12 m ³	Bagaço (60% água + 3% azeite)	800 - 950 kg
	Energia	< 90 - 117 kW.h		

Durante a operação dos processos acima referidos, são gerados diversos subprodutos líquidos nas diferentes fases de produção, e ao conjunto formado por estes efluentes dá-se o nome de águas ruças. Os efluentes que constituem esta água derivam de:

- Água de lavagem da azeitona (etapa de limpeza);
- Água do fruto (intrínseco à azeitona);
- Água usado no processo (malaxagem e extração);
- Água de limpeza de equipamentos;

Em relação aos subprodutos sólidos gerados durante a operação dos métodos, estes podem ser:

- Matéria vegetal e mineral (etapa de limpeza);
- Bagaço convencional (método tradicional ou extração contínua de três fases);
- Bagaço húmido (extração contínua de duas fases);

Os efluentes líquidos da indústria oleica, denominados de águas ruças, são caracterizados por terem uma elevada concentração de compostos orgânicos e inorgânicos, o que lhes confere uma elevada capacidade poluente, através da elevada carência química de oxigénio (CQO) e da elevada carência bioquímica de oxigénio (CBO). (Kiril Mert et al., 2010)

Atualmente, o processo mais usual no tratamento de águas ruças efetua-se através da sua deposição em lagoas de evaporação. Sendo um processo simples e que não implica gastos energéticos consideráveis, apresenta uma baixa eficiência e, da sua prática, podem surgir diversos problemas ambientais através dos riscos de infiltração nas lagoas (devido a mau isolamento) e na eliminação das lamas resultantes. Este processo apresenta também a desvantagem da libertação de odores para o meio envolvente.

Quando dispostas no meio ambiente, as águas ruças levam à coloração das águas da rede, representando uma ameaça à vida aquática, e provocando a poluição superficial e subterrânea dos lençóis freáticos, o que leva à alteração das propriedades dos solos.

Na Figura 1.17, são apresentados os processos de tratamento existentes para os efluentes líquidos provenientes da indústria oleica.

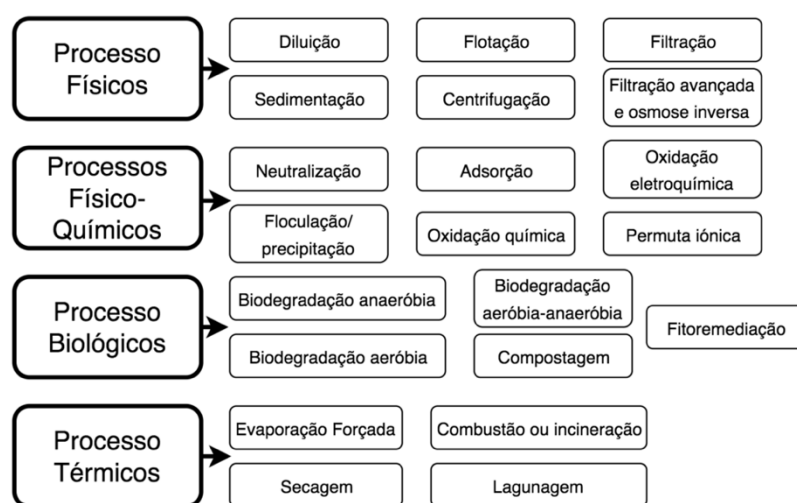


Figura 1.17: Processos de tratamento de efluentes da indústria oleica. (Adaptado de: Reis, 2016)

No entanto, apesar de conhecidos diversos métodos de tratamento destes efluentes, os estudos consultados indicam que nenhuma tecnologia em específico consegue efetuar o tratamento necessário dos mesmos. Para além disso, a maioria destes métodos não é economicamente rentável. (Dogruel, S., et al, 2009)

Segundo o estudo efetuado por Batista, nos lagares em que o caroço de azeitona é utilizado como biomassa nas caldeiras de aquecimento, o consumo de energia elétrica pode diminuir até 50%, o que permite o aproveitamento de resíduos e a poupança de energia. (Batista, et al., 2014)

As principais dificuldades no tratamento dos efluentes líquidos da indústria oleica estão relacionadas com:

- elevado conteúdo orgânico;
- sazonalidade do setor (entre dezembro e abril);
- dispersão territorial dos lagares em operação
- presença de compostos não biodegradáveis (ácidos gordos de cadeia longa e compostos fenólicos).

Quanto aos subprodutos sólidos, no caso bagaço húmido, proveniente do sistema de extração de duas fases, após a secagem é usualmente utilizado na produção energética através da sua incineração.

No caso do bagaço convencional, proveniente dos sistemas de extração tradicional (ou por prensas), e do sistema de extração contínuo de três fases, pode ser utilizado na produção de azeite lampante, um óleo alimentar de qualidade inferior ao azeite e óleo de bagaço. Este bagaço pode ainda ser utilizado no fabrico de ração animal, na produção de combustível ou na compostagem de solos. (Reis, 2016)

1.5. Matéria – Prima

A elaboração deste trabalho, tem o objetivo de avaliar o potencial de conversão de efluentes líquidos, da indústria oleica, numa mistura rica em hidrocarbonetos. O efluente utilizado é um resíduo de origem vegetal recolhido num lagar que opera com um sistema de extração de duas fases. O referido efluente foi obtido na limpeza dos tanques de escoamento de efluentes, local onde é separada a água ruça dos restantes resíduos oleosos.

Para além de vantajosa para a indústria que a produz, por evitar que seja efetuado o seu tratamento, a valorização desta MP poderá ser contabilizada como um recurso a ser utilizado na indústria das refinarias.

Na literatura consultada, não foram encontradas referências relativas ao género de MP utilizada. A utilização desta MP na produção de biocombustíveis, permitirá a sua conversão num produto de valor acrescentado, o que além de beneficiar o setor oleícola, evita o uso intensivo dos solos.

1.5.1. Composição de óleos vegetais

Os óleos e gorduras, classificadas como lípidos, são substâncias de origem animal ou vegetal. Estes óleos e gorduras são constituídos por diversos compostos químicos, sendo os mais relevantes os ácidos gordos, e os que dele derivam, os monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos. (Maher, et al., 2007)

Na grande maioria dos óleos e gorduras, o composto químico em maior presença são os triglicerídeos (cerca de 90 a 98%), um composto originado pela junção entre uma molécula de glicerol e três ácidos gordos. (Fonseca, 2013)

Para além dos triglicerídeos, os óleos e gorduras vegetais contêm outros compostos na sua constituição, considerados minoritários, assim como os ácidos gordos livres, proteínas, vitaminas, esteróis, tocoferóis, fenóis, clorofilas e compostos aromáticos.

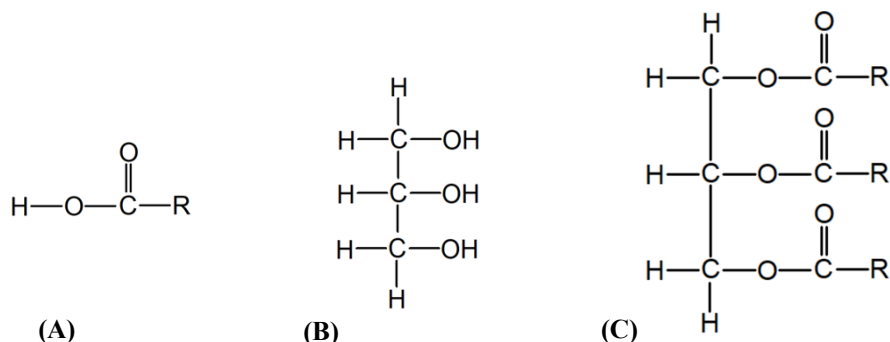


Figura 1.18: Estrutura molecular de ácidos gordos (A), glicerol (B) e triglicérido (C). (Adaptado de: Barradas, 2013)

A maioria das gorduras naturais é composta maioritariamente por ácidos gordos de cadeia carbónica variada, entre os 4 e os 24 átomos. Estes ácidos gordos podem ainda ser considerados de saturados ou de insaturados. Quando saturados, estes ácidos possuem apenas uma ligação simples entre os carbonos que o constituem, o que lhes confere características de pouca reatividade química, e um estado sólido à temperatura ambiente. Quando estes ácidos possuem entre uma a quatro ligações duplas, são considerados de insaturados, e encontram-se em estado líquido à temperatura ambiente. (Fonseca, 2013)

Uma das características que influencia a estabilidade térmica dos óleos vegetais é a sua estrutura química, pois os ácidos gordos insaturados são menos estáveis do que os saturados. Ou seja, quanto maior for o grau de insaturação do ácido gordo do triglicérido, maior será a intensidade de oxidação. (Maher, et al., 2007; Fonseca, 2013)

Tabela 1.4: Exemplo de ácidos gordos presentes nos óleos e gorduras, e respetivos números de átomos de carbono (a) e número de ligações duplas (b), fórmulas e estruturas moleculares. (Adaptado de: Hoekman, et al., 2012)

Ácido Gordo	Composto	a:b	Fórmula molecular	Estrutura molecular
Saturado	Ácido esteárico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	
Monoinsaturado	Ácido oleico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	
Polinsaturado	Ácido linoleico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	
Polinsaturado	Ácido linolénico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$	

A constituição em ácidos gordos de alguns óleos vegetais é apresentada na Tabela 1.5. Como se pode verificar, a composição destes óleos em ácidos gordos varia de acordo com a MP que lhe dá origem. No entanto, é possível verificar que na maioria dos óleos vegetais apresentados, os ácidos gordos presentes em maior quantidade são o ácido oleico (18:1), o linoleico (18:2), e o palmítico (16:0).

Tabela 1.5: Composição em ácidos gordos de alguns óleos vegetais, em que (a) é o número de átomos e (b) o número de ligações duplas. (Adaptado de: (Bezergianni, et al., 2012; Hoekman, et al., 2012; Fonseca, 2013))

Óleos Vegetais	Ácidos gordos % (m/m)										
	(a:b)										
	< 12	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	22:0	22:1
Soja	0	0,1	0,1	6-10,2	-	2-5	20-30	50-60	4-11	-	0,1
Colza	0,6	0,2	0,1	4,2	0,1	1,6	59,5	21,5	8,4	0,3	0,5
Girassol	0	0,1	0,1	3-10	0,1	1-10	14-65	20-75	1,5	0,6	0,1
Palma	1,3	0,3	1,1	42,5	0,2	4,2	38-52	5-11	0,3	0,1	0
Jatropha	0	0,1	0,3	14,9	1,0	6,1	40,4	36,2	0,3	0,2	0,1
Bagaço Bruto	-	-	0	7,5-20	0,3-3,5	0,5-5	55-83	3,5-21	1	0,3	0,2
OAU	0,07	-	0,05	7,46	0,1	2,97	33,52	54,79	0,31	0,49	-

Segundo a Diretiva Europeia 1513/2015, a MP utilizada na presente dissertação é classificada como resíduo de transformação, pois trata-se de uma substância que não é produto final, obtido diretamente com um processo de produção, ou seja, não se trata do objetivo primário de produção, mas sim de um subproduto.

A aprovação do Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de setembro, estabeleceu que fosse elaborado um Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR), mais tarde aprovado, em março de 2015, pela Resolução do Conselho de Ministros nº 11-C/2015. Este plano consiste num instrumento de planeamento político de gestão de resíduos, estabelecendo orientações estratégicas a nível nacional, de prevenção e gestão de resíduos. Este tem como papel a concretização dos princípios europeus e nacionais, numa ótica de proteção do ambiente e desenvolvimento do país. Em Portugal, as orientações estratégicas para a referida gestão de resíduos, foram caracterizadas através da elaboração de vários planos, nomeadamente o Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos (PERSU), o Plano Estratégico de Resíduos Hospitalares (PERH) e o Plano Estratégico de Gestão dos Resíduos Industriais (PESGRI).

A política de resíduos para o período de 2014-2020 é assente em dois objetivos estratégicos, que visam a promoção do crescimento da atividade económica e a minimização dos impactos ambientais.

Estes objetivos são:

- Promover a eficiência da utilização de recursos naturais na economia através da promoção de padrões de produção e consumo responsáveis, da prevenção da produção de resíduos e da redução da extração dos recursos materiais e energéticos naturais, no reaproveitamento dos materiais utilizados, e na valorização no ciclo de vida dos produtos.
- Prevenir ou reduzir os impactos adversos decorrentes da produção e gestão de resíduos, através do aumento da eficiência dos processos e tecnologias envolvidas na gestão de resíduos.

O primeiro objetivo está relacionado com a necessidade de abandonar a lógica linear de produção-consumo, e promover uma economia circular, em que os bens e produtos que deixam de ter utilidade para os consumidores são reintroduzidos na economia. Este objetivo assume um especial destaque na promoção do fecho dos ciclos de materiais, direcionando os resíduos para novas aplicações produtivas, o que evita o consumo de matérias primas e reduz a pressão exercida sobre o ambiente.

No segundo objetivo é realçada a preocupação existente com os impactos no ambiente e na saúde humana, relacionados com os processos de tratamento de resíduos, quer estes sejam de eliminação ou de valorização. Destacando-se a importância que tem a promoção continuada da redução do impacto ambiental:

- Limitando a perigosidade dos resíduos produzidos, pela redução da quantidade de substâncias perigosas utilizadas nos produtos que originam esses resíduos;
- Limitando o transporte de resíduos, procurando evitar que estes sejam eliminados ou valorizados num local distante da sua produção (na condição que existam soluções adequadas);
- Através da inovação tecnológica, com a introdução de tecnologias de produção e tratamento mais eficientes e sustentáveis.

(Diário da República n.º 52/2015)

Considerando uma situação de referência atual, na Tabela 1.6, é apresentada uma síntese dos constrangimentos identificados na concretização dos objetivos do PNGR, numa perspetiva SWOT (Forças (*Strengths*), Fraquezas (*Weaknesses*), Oportunidades (*Opportunities*) e Ameaças (*Threats*)).

Tabela 1.6: Síntese dos constrangimentos identificados na concretização dos objetivos do PNGR, numa perspetiva SWOT. (Fonte: Diário da República n.º 52/2015)

Forças:	Fraquezas:
Gestão de resíduos reconhecida como área importante da política de ambiente;	Insuficientes níveis de recolha seletiva de resíduos urbanos e de outros resíduos;
Situação atual comparativamente com a de há uma década atrás, para a generalidade dos fluxos e tipologias de resíduos;	Insuficientes infraestruturas nacionais de valorização para alguns resíduos (ex. óleos usados, pilhas usadas);
Organização do mercado por entidades gestoras de fluxos específicos de resíduos;	Informação ainda insuficiente relacionada com a produção, recolha e tratamento de resíduos;
Cobertura da rede de recolha de resíduos urbanos ;	Reduzida perceção sobre prevenção de resíduos e reutilização de produtos;
Existência de infraestruturas de tratamento para os resíduos perigosos;	Reduzida cultura prospetiva que considere os resíduos como materiais úteis que urge serem valorizados;
Redução significativa do impacto ambiental originado pelas atividades de gestão de resíduos nos últimos anos, principalmente fruto do encerramento de lixeiras e da aplicação das normas relativas a aterro e incineração de resíduos;	Atrasos na operacionalização de infraestruturas de gestão de resíduos urbanos;
Redução da emissão de gases com efeito de estufa provenientes das atividades de gestão de resíduos urbanos;	Ações de inspeção e fiscalização insuficientes.
Introdução do mercado organizado de resíduos (MOR).	
Oportunidades:	Ameaças:
Progressiva consciencialização dos consumidores em relação;	Potencial evolução dos níveis de consumo como força motriz do aumento da produção de resíduos;
Crescente procura de matérias-primas alternativas e de materiais reciclados a nível global;	Perceção negativa do conceito de “materiais reciclados” pelos consumidores;
Metas europeias ambiciosas para alguns fluxos/tipologias de resíduos (criando condições para a inovação tecnológica em nichos de mercado);	Perceção bastante negativa do conceito de “resíduo” junto dos consumidores;
Distinção entre resíduo e subproduto;	
Contributo das entidades gestoras de fluxos específicos de resíduos no domínio da Prevenção e no sentido de potenciar uma economia mais verde;	Dependência de mercados globais para os materiais recicláveis e correlação dos referidos materiais com o preço dos combustíveis;
Política energética e procura de soluções energéticas alternativas;	
Promoção de novos instrumentos económicos e financeiros.	Risco de não cumprimento de metas previstas em algumas diretivas europeia.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

2. Hidrogenação

A hidrogenação é um processo termoquímico que pode ser utilizado na produção de biocombustíveis. Atualmente, este processo é utilizado na indústria alimentar, farmacêutica, de materiais poliméricos, entre outras.

Na indústria alimentar, a hidrogenação é utilizada tanto na produção de margarinas como no aumento do ponto de fusão de materiais gordurosos, de modo a garantir o estado sólido dos mesmos e diminuir a sua necessidade de refrigeração. (Barradas, 2013; GASIN, 2018)

Na indústria das refinarias este processo é utilizado como método de estabilização dos derivados de petróleo e também como método de remoção de elementos, como o enxofre (S), o azoto (N) e alguns vestígios de metais. (Huber et al., 2007)

De acordo com as diversas vantagens ou utilizações possíveis para o processo de hidrogenação, a indústria, como a comunidade científica, têm realizado estudos aprofundados em diversos temas por forma a melhorar a qualidade dos produtos obtidos, a eficiência do processo e a otimizar os parâmetros reacionais condicionantes do processo.

Os principais parâmetros reacionais do processo são a temperatura, a pressão, o tempo de reação e a utilização ou não de catalisador, assim como o tipo do mesmo. (Šimáček, et al., 2009; Bezergianni, et al., 2012; Barradas, 2013)

Na bibliografia consultada acerca da utilização do processo de hidrogenação na produção de biocombustíveis, os produtos obtidos são referidos como uma alternativa garantida, tanto ao uso dos combustíveis convencionais, como aos biocombustíveis atuais, que implicam o seu uso fracionado nos motores devido às suas características. Na pesquisa bibliográfica efetuada a maioria das matérias-primas utilizadas nos estudos de investigação são óleos vegetais, maioritariamente de origem alimentar, gorduras animais e, em alguns casos, resíduos industriais ou urbanos.

2.1. Reações no processo de hidrogenação

A hidrogenação, também denominada de pirólise reativa, é um processo termoquímico em que ocorre a saturação das ligações de carbono, ou carbono-oxigénio, presentes nos ácidos gordos insaturados. Durante esta reação dá-se a quebra de ligações duplas (alcenos) e triplas (alcinos) entre átomos de carbono, dando origem a um produto rico em alcanos (hidrocarbonetos saturados).

Para a realização do processo de hidrogenação de uma MP é necessário colocar a mesma no interior do reator, efetuar a pressurização deste com hidrogénio, com pressões que podem variar entre os 3,5 – 14 MPa, e utilizar temperaturas entre os 300°C e os 500°C. Quanto ao tempo de reação utilizado, este pode variar entre as 0 e as 2 horas, o que se irá refletir na extensão das reações de *cracking*. Quanto à utilização ou não de catalisador a escolha deve ser efetuada de acordo com o produto que se deseja obter, mas é de referir que em alguns casos a utilização do mesmo pode implicar um aumento significativo do custo afeto ao processo.

Ao longo do processo de hidrogenação ocorrem diversas reações até à obtenção do produto final – com propriedades semelhantes aos derivados do crude petrolífero. Na Figura 2.1, é apresentado um esquema sequencial das possíveis reações que ocorrem ao longo do processo.

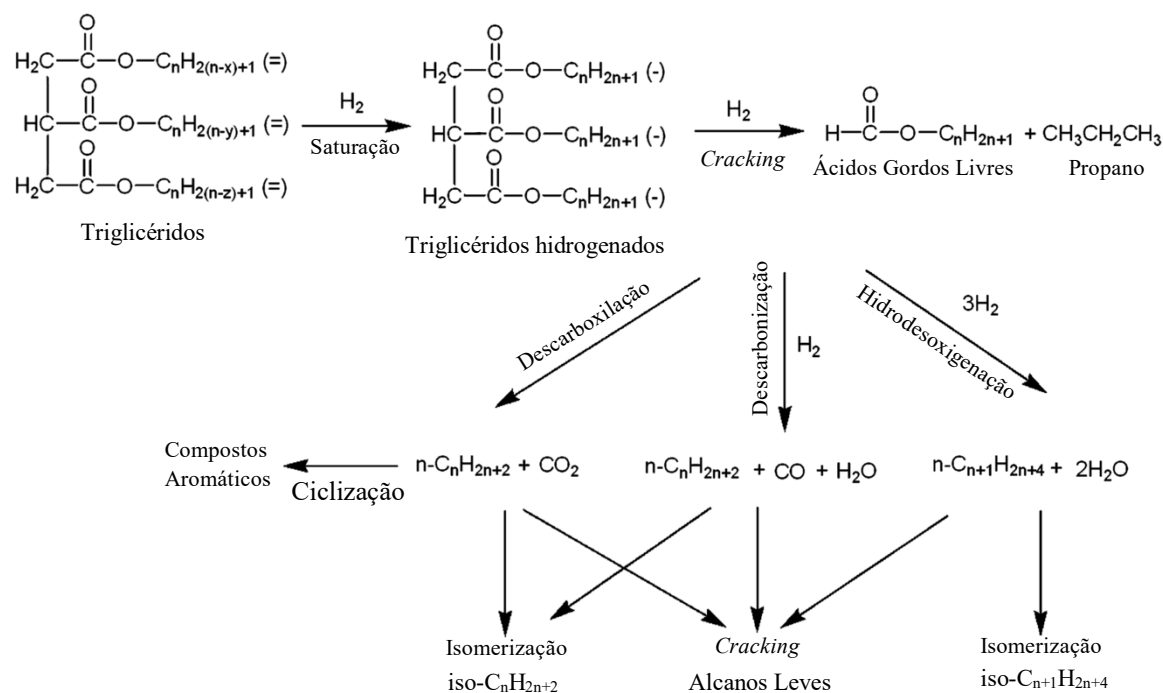


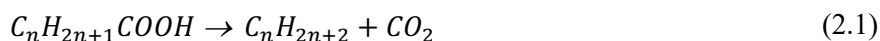
Figura 2.1: Reações que ocorrem durante o processo de hidrogenação. Em que (n): número ímpar; (x, y, z): nº de ligações: duplas (=) e simples (-). (Adaptado de: Veriansyah, et al., 2011)

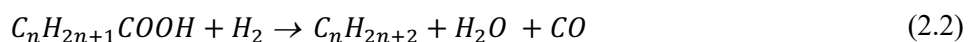
A primeira e principal reação a ocorrer é a saturação, na qual os triglicéridos dos óleos e gorduras são hidrogenados (saturados), ou seja, o hidrogénio é fixado aos compostos através da eliminação das ligações duplas entre átomos de carbono. (Šimáček, et al., 2011)

Uma vez que o processo de hidrogenação ocorre a temperaturas elevadas, existe também a ocorrência de reações de *cracking*, nas quais os triglicérideos são convertidos em moléculas de menor dimensão, através da separação dos ácidos gordos, da molécula de glicerol, o que origina os diglicéridos, os monoglicérideos e os ácidos gordos livres. A molécula de glicerol libertada nesta reação é posteriormente convertida em propano (C_3H_8), um gás com valor comercial. (Pinto, et al., 2012)

Como referido anteriormente, durante o processo de hidrogenação ocorre o consumo de hidrogénio, mais especificamente no decorrer das reações de *cracking* e de descarboxilação, em que o hidrogénio é fixado nos átomos de carbono disponíveis. Caso ocorra o consumo total de hidrogénio durante a reação, os hidrocarbonetos poderão juntar-se entre si, formando alcanos de cadeia longa, o que não é desejado pois estes compostos conferem más propriedades a frio ao combustível.

De forma a efetuar a remoção do oxigénio presente nos compostos da MP, as moléculas resultantes das reações de saturação e de *cracking*, poderão sofrer ainda reações: de descarboxilação (Equação 2.1), de descarbonização (Equação 2.2) e de hidrodesoxigenação (Equação 2.3), das quais são originados os hidrocarbonetos parafínicos (alcanos). No decorrer das referidas reações são libertados compostos como a água, o monóxido de carbono e o dióxido de carbono. A remoção do oxigénio é um processo fundamental, pois é um dos métodos de aumento da estabilidade oxidativa do combustível assim como da diminuição da sua acidez e corrosividade. (Veriansyah, et al., 2011)

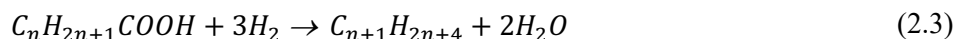




De referir que, para a reação de descarboxilação, não é necessária a presença de hidrogénio para a remoção do oxigénio, e respetiva formação de CO₂.

Na reação de descarbonização, os ácidos carboxílicos reagem com a molécula de hidrogénio originando alcanos, CO e H₂O. No caso da hidrogenação de óleos vegetais, uma vez os ácidos gordos que os constituem têm número par, n-C₁₆ e n-C₁₈, os hidrocarbonetos formados nas reações de descarboxilação e de descarbonização, ficam com cadeia de carbono ímpar, n-C₁₅ e n-C₁₇. A perda do elemento carbono, com a formação de CO₂ e de CO, nas reações de descarboxilação e de descarbonização, respetivamente, implica uma redução no rendimento de hidrocarbonetos.

A extensão e equilíbrio entre as reações referidas, pode ser verificada a partir da relação entre alcanos ímpares e pares, contíguos entre si, (n-C₁₇ / n-C₁₈ e n-C₁₅ / n-C₁₆), ou então pelo rendimento de CO₂ e de CO nos produtos gasosos.



Na reação de hidredesoxigenação, para além da remoção de oxigénio através da formação de H₂O, geram-se alcanos com número de carbono igual ao ácido gordo que lhe deu origem. No caso dos óleos vegetais, será expetável o maior aparecimento de alcanos com número de carbono par, entre os quais o n-C₁₈ e o n-C₁₆. (Šimáček, et al., 2011; Bezergianni, et al., 2012)

Após a ocorrência dos processos acima descritos podem ainda ocorrer as reações de isomerização, ciclização e de aromatização que levam, respetivamente, à formação de iso-parafinas, cicloparafinas e hidrocarbonetos aromáticos. No caso de as condições serem propícias, poderão ainda ocorrer reações de *cracking*, o que leva ao aparecimento de alcanos leves (cadeia curta), que podem ser gases em condições de temperatura e pressão ambiente.

2.2. Condições do processo

Como referido anteriormente, existem diversos parâmetros reacionais que podem influenciar o processo de hidrogenação, e consequentemente, a qualidade e rendimento do produto obtido. Os parâmetros referidos poderão ser: o tempo de reação (TR), a temperatura do reator, a pressão de hidrogénio, o tipo de catalisador, a velocidade de agitação do reator e o tipo de reator. A constituição da MP utilizada no processo é um fator fundamental na composição do produto final. De modo a adequar as condições do processo ao produto final pretendido, é essencial o estudo inicial da MP.

Os reatores utilizados no processo de hidrogenação podem ser do tipo contínuo ou descontínuo. Num reator do tipo contínuo, ou de leito fixo, os tempos de residência tendem a ser menores quando comparados com um reator descontínuo, o que evita a ocorrência de reações indesejadas e a degradação do catalisador. Num reator do tipo descontínuo, o contacto entre a MP e a o gás de reação é efetuado através de um agitador que, por contacto com o catalisador pode diminuir ou cessar a atividade do mesmo.

Segundo os estudos consultados, o parâmetro determinante no rendimento e qualidade dos produtos obtidos é a temperatura do reator. Nestes estudos verificou-se que o incremento deste parâmetro proporciona a formação de compostos gasosos, aumentando o rendimento desta fase, e a respetiva

diminuição no rendimento da fase líquida. O aumento de gases nesta situação deve-se essencialmente à intensificação das reações de descarboxilação e de descarbonização, que têm como produtos o CO₂ e o CO.

No estudo efetuado por Šimáček et al., em que foi avaliado o potencial de conversão do óleo de colza em hidrocarbonetos, foram utilizadas temperaturas de reação entre 260 °C e os 340 °C, com uma pressão de hidrogénio de 7 MPa. Após a análise efetuada aos produtos obtidos foi concluído que para os ensaios de menor temperatura não ocorre a conversão total dos triglicéridos e dos ácidos gordos em hidrocarbonetos. Para temperaturas superiores a 300 °C aferiu-se que a conversão em hidrocarbonetos foi efetuada na quase na totalidade, com apenas 0,2 % (m/m) de ácidos gordos livres nos produtos, o que indica que a primeira reação a ocorrer na hidrogenação é, provavelmente, a saturação (hidrogenação) das ligações carbono-carbono, e só depois a conversão das mesmas em ácidos gordos livres, e posteriormente em hidrocarbonetos. (Šimáček et al., 2009)

Na investigação efetuada por Sanchez et al., na qual foi avaliado o efeito de parâmetros de reação, como a temperatura e a quantidade de catalisador, na produção de um biocombustível avançado a partir de óleo de rícino, foram obtidos rendimentos de diesel (compostos com cadeia entre o n-C₉ e o n-C₂₄) de 72,3 e de 82,9 % (v/v), com a utilização de 5 e 10 % (m/m), respetivamente, de catalisador, em ensaios realizados á temperatura de 350 °C.

Quanto ao tempo de reação, ou tempo de residência da MP, no interior da autoclave, quanto maior este for, maior será a intensidade das reações de *cracking* a que MP estará sujeita, o que promove a maior formação de alcanos leves, que podem ser gases à temperatura e pressão ambiente.

Na Tabela 2.1 é apresentado um resumo das condições experimentais e resultados relativos aos estudos de hidrogenação consultados. Nestes estudos foram utilizadas MP de origem vegetal.

Tabela 2.1: Quadro resumo dos estudos sobre o processo de hidrogenação de óleos de origem vegetal, as condições experimentais dos mesmos, principais produtos obtidos e respetivos rendimentos.

Autor (Ref ^a)	Matéria-Prima	Tipo de Reator	Condições experimentais	Catalisador	Principais Produtos Obtidos	Performance		
(Bezergianni et al. 2010)	Óleo Alimentar Usado	Leito Fixo	T = 330°C, 350°C, 370°C, 385°C e 398°C P=84 bar LHSV=1.0h ⁻¹	NiMo	(n-) C ₁₅ - C ₁₈	(%) Líquido	370°C	385°C
					(i-) C ₁₅ - C ₁₈	(%) (n-) C ₁₅ - C ₁₈	398°C	398°C
							84,4	73,1
						(%) i-parafinas	≈75	≈60
(Pinto, et al., 2012)	Óleo de Colza	Descontínuo	T = 200°C e 400°C P=11 bar Tempo de reação = [6-180] min	Co-Mo	C ₁₇	(%) conversão (variação Temperatura)	200 °C	400°C
							6 min s/ cat.	55
						(%) conversão (variação Tempo)	120 min s/ cat.	≈98
							≈90	≈98
(Sanchez, et al., 2017)	Óleo de Rícino	Descontínuo	T=300°C, 350°C P=90 bar Tempo de reação= 240'	NiMo (4,5% NiO e 20% MoO3)	(n-) C ₁₇ - C ₁₈	(%) Conversão	300 °C	350 °C
						(%) (n-) C ₉ - C ₂₄	87,3	100
						(%) (n-) C ₁₇	30,4	82,9
						(%) (n-) C ₁₈	15	54,4
(Šimáček, et al. 2011)	Óleo de Girassol	Descontínuo	T = 360°C, 380°C, 385°C, 400°C, e 420°C P=180 bar	Sulfetos metálicos e carboneto de Silício	(n-) C ₁₇ - C ₁₈	(wt.%) Alcanos	360 °C	380 °C
						(wt.%) (n-) C ₁₇	64,7	40
						(wt.%) (n-) C ₁₈	24,7	19,8
							26,5	2,8

3. Pirólise

A pirólise é um processo de degradação termoquímica, que ocorre através da aplicação de calor a uma substância ou material na ausência total de oxidante, ou seja, em atmosfera de gás inerte. Neste sentido, este é um processo endotérmico, que permite a conversão da matéria-prima utilizada em três fases: sólida, líquida e aquosa.

Na grande maioria dos casos, a fração sólida resultante é constituída por cinzas e carbono (dependendo do tipo de pirólise ocorrida). Quanto á fração gasosa, que pode ser utilizada como combustível, é geralmente composta por gases como o H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e outros hidrocarbonetos. A fração líquida obtida, que é usualmente denominada de bio-óleo, consiste numa mistura de hidrocarbonetos.

Este processo é conhecido e utilizado desde o século passado. As suas aplicações são diversas e podem ser encontradas na indústria do carvão mineral, metalúrgica, no tratamento de resíduos perigosos, na reciclagem de diversos materiais, entre outros. (Costa, 2006; Fonseca, 2013)

Atualmente, uma das principais aplicações da pirólise é na conversão de resíduos, e de matérias de origem vegetal ou animal, em produtos líquidos e gasosos. Estes produtos, ricos em hidrocarbonetos, podem ser utilizados pela própria indústria, na produção de energia, ou então comercializados como combustível ou matéria-prima.

3.1. Processo e respetivas reações

A pirólise pode ser realizada em diferentes condições experimentais, sendo atribuída uma classificação ao tipo de pirólise consoante as mesmas. Nestas condições experimentais, inclui-se: a temperatura de reação, o tempo de reação, a pressão utilizada de gás inerte, a velocidade de aquecimento, a velocidade de agitação e o tipo de reator. Na Tabela 3.1, são apresentados os tipos de pirólise mais comuns e respetivos parâmetros de reação.

Tabela 3.1: Caraterísticas reacionais das tecnologias de pirólise existentes. (Adaptado de: Bridgwater, 2003)

Tecnologia de pirólise	Tempo de reação	Taxa de aquecimento ($^{\circ}C/s$)	Temperatura máxima ($^{\circ}C$)	Principais produtos
Lenta	horas - dias	< 2	500	Carvão
Convencional	5-30 min	2 a 20	600	Gás e Líquido
Rápida	0,5-5 s	10 a 200	600	Gás e Líquido
Flash	< 1 s	> 1000	650	Gás e Líquido
a Vácuo	2 - 30 s	10 a 200	400	Gás e Líquido

No processo de pirólise, o aumento de temperatura desencadeia a quebra de ligações covalentes dos compostos, o que leva á formação de moléculas de menores dimensões com um eletrão desemparelhado, denominados de radicais livres. Se a pressão utilizada no ensaio for baixa, e estes radicais se encontrarem em menor proporção, os mesmos podem voltar a ser quebrados, por meio da temperatura, formando radicais com menor massa molecular, e algum hidrogénio. No decorrer do processo, estes radicais poderão ainda reagir com o hidrogénio, o que pode dar origem a hidrocarbonetos gasosos, como o metano, o etano, propano, entre outros. Caso ocorra a colisão entre estes radicais, pode ocorrer a união entre os mesmos, formando compostos estáveis e de maiores dimensões. (Costa, 2006)

No estudo efetuado por Emori, et al., em que foi avaliada a influência da alteração de atmosfera reacional, de reativa (hidrogénio) para inerte (azoto), no processo de conversão de óleo de soja em hidrocarbonetos, foi verificado que a utilização de uma atmosfera reativa proporciona um maior rendimento da fase líquida e de compostos mais pesados, entre o n-C₉ e o n-C₁₅. (Emori, et al., 2016)

Na investigação realizada por Xu et al., foi avaliada a influência do tipo de catalisador utilizado na conversão de óleo de soja refinado em hidrocarbonetos líquidos, através do processo de pirólise, ocorrido a temperaturas entre os 350°C e os 400°C. Nos ensaios realizados, foi sempre utilizada uma concentração de 2,5 %(m/m) de catalisador, em relação á massa de MP inserida no reator. Segundo os resultados obtidos, e segundo as conclusões retiradas pelos autores, os catalisadores que permitiram a obtenção de maior rendimento orgânico líquido (bio-óleo) foi o MCM-41 (*Mobil Composition of Matter No. 41*), com um valor de 81,3 %, e o óxido de alumínio, também conhecido por alumina (Al₂O₃), com um valor de 80,6%. (Xu et al., 2009)

Também com a utilização do catalisador MCM-41 e do mesmo tipo de MP, Ngo et al., no estudo do processo de pirólise realizado para temperaturas de 420°C e 450°C obteve rendimentos ligeiramente diferentes. Para a temperatura de 420°C, com e sem a utilização de catalisador, foram alcançados rendimentos da fase orgânica líquida, de 20% e de 30%, respetivamente. (Ngo, et al., 2010)

Na Tabela 3.2, é apresentado um resumo das condições experimentais e resultados, relativos aos estudos de pirólise consultados. Nestes estudos foram utilizadas MP de origem vegetal.

Tabela 3.2: Quadro resumo dos estudos sobre o processo de pirólise de óleos de origem vegetal, as condições experimentais dos mesmos, principais produtos obtidos e respetivos rendimentos.

Autor (Ref ^a)	Matéria-Prima	Tipo de Reator	Condições experimentais	Catalisador	Principais Produtos Obtidos	Performance			
(Xu, et al. 2009)	Óleo de soja refinado	Leito Fixo	T = 350°C a 400°C	Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ e Al ₂ O ₃	Bio-óleo	Catalisador	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃
						(%) Conversão	73,3	75,6	80,6
(Ngo, et al. 2010)	Óleo de soja refinado	Leito Fixo	T=420°C e 450°C	MCM41	Bio-óleo: (n-) C ₅ - C ₁₈	Ensaio a 450°C	s/ catalisador		MCM41
						(%) Conversão	32	43	
						Bio-óleo	22	28	
						Gás	7	13	
						Resíduo sólido	≈1	≈2	
(Emori, et al., 2016)	Óleo de soja (bruto e refinado)	Leito Fixo	T = 450°C LHSV=4,0h ⁻¹	ZSM-5 e Si/Al	Gás, Gasolina e Querosene	(%)/MP	Óleo de soja bruto	Óleo de soja refinado	
						Gás	57,5	67,12	
						Gasolina	32,2	22,02	
						Querosene	4,25	4,77	
(Bhalerao, et al., 2018)	Óleo alimentar usado	Semi-contínuo	T = 400°C a 500°C Tempo de reação: 1 a 5 horas	ZrO ₂	Bio-óleo: (n-) C ₅ - C ₁₂	(%) Conversão de bio-óleo	Taxa de aquecimento		
							10 °C/min	20°C/min	
						425 °C	28	30	
						450 °C	53	52	
						475°C	83	80	
500°C	75	73							

4. Motivação

O tema atribuído para este trabalho surge na continuidade da atual pesquisa por soluções para os problemas ambientais verificados, assim como alternativas às fontes de energias atuais. Desta forma, tornou-se fulcral o desenvolvimento de estudos que procurem soluções para os atuais desafios da sociedade, capazes de desenvolver novas alternativas e soluções para a crise energética atual.

O estudo efetuado nesta dissertação teve a função de avaliar o potencial de valorização de um resíduo da indústria oleica, através da sua conversão num combustível, segundo o processo de hidrogenação e de pirólise. A utilização de resíduos na produção de biocombustíveis evita que estes sejam depositados em aterros, incinerados, ou sujeitos a outros tratamentos, e ao mesmo tempo, contribui para a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis e da emissão de GEE.

Na pesquisa bibliográfica efetuada foram encontrados alguns estudos nos quais foram utilizadas águas ruças como matéria-prima na produção de biocombustíveis. No entanto, não foram encontradas referências da utilização da fração gordurosa, que é recolhida destas águas ruças, para conversão em hidrocarbonetos. Atualmente, o descarte desta fração gordurosa por parte do setor oleícola tem um custo associado à sua recolha e transporte. A utilização desta matéria-prima na produção de biocombustíveis pode revelar-se um aspeto inovador, e permitirá tanto a valorização de um excedente do setor, como a poupança energética e económica, atualmente implicada no seu tratamento.

Tendo por base a informação disponibilizada na literatura definiu-se que o parâmetro a ser variado durante os ensaios seria a temperatura, pois este é o parâmetro com maior influência nos processos estudados e que implica um menor custo associado à variação implementada. No caso da variação do tempo de reação, ou da pressão interior do autoclave, tanto o consumo energético como o do gás de reação seriam superiores. O estudo do efeito de alteração de atmosfera reacional tem por principal objetivo verificar se as misturas de hidrocarbonetos obtidas segundo o processo de hidrogenação apresentam melhor qualidade, ou maior rendimento, de modo a aferir qual dos processos permite a produção de biocombustível de forma eficiente e sustentável, e acima de tudo, economicamente viável.

Uma das fortes motivações na realização do presente estudo foi saber que a combustão de biocombustíveis avançados é mais limpa, quando comparados com os combustíveis atuais, ou seja, emite menos gases poluentes como o NO_x , o CO , o CO_2 e partículas para atmosfera. Outra das motivações foi a crescente necessidade que existe no processamento de resíduos e de materiais após o seu ciclo de vida útil, e no reaproveitamento dos mesmos na produção de novos materiais, contribuindo assim para uma economia circular.

Nos seguintes capítulos é apresentado o procedimento experimental aplicado em laboratório, e é efetuada a apresentação e discussão dos resultados obtidos nos diferentes estudos.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

5. Parte Experimental

Os ensaios da presente dissertação, assim como o tratamento e análise dos produtos resultantes, foram realizados na Unidade de Bioenergia (UB) do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG).

5.1. Caraterização da matéria-prima

A matéria-prima utilizada neste estudo é um óleo de origem vegetal, obtido pela limpeza das paredes dos tanques de armazenamento do mosto oleoso. Esta matéria foi recolhida num lagar industrial, que se encontra ao abrigo do projeto na qual a presente dissertação se insere. Quanto á classificação da MP, segundo a Decisão da Comissão Europeia (2014/955/UE) a mesma encontra-se classificada no capítulo 2, como um resíduo proveniente da preparação e processamento de produto alimentares, com o código 03, referente à origem vegetal da matéria.

Na Tabela 5.1 é apresentada a composição da MP em ácidos gordos e, na Tabela 5.2 a caraterização da mesma. De referir que a análise e caraterização da MP foi realizada pelo Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis (LBB), nas instalações do LNEG.

Uma vez que a MP, mesmo após o processo de decantação no LBB, apresentava um elevado conteúdo de água dissolvida, não foi possível proceder à análise elementar CHNS, pois a amostra não entrou em combustão. Com a realização desta análise teriam sido identificados e quantificados elementos como o carbono (C), o hidrogénio (H), o azoto (N) e o enxofre (S).

A análise e caraterização inicial da MP é fundamental para posterior análise e discussão dos produtos obtidos nos diferentes ensaios.

Uma vez que se trata de um efluente orgânico de composição desconhecida até ao momento, e sobre o qual não se encontraram informações na revisão bibliográfica efetuada, a presente composição e caraterização é referente a um efluente derivado de um determinado método de extração de azeite, ou seja, a sua composição poderá não ser semelhante a outros efluentes, derivados ou não do mesmo processo.

Segundo a Tabela 5.1, verifica-se que a MP é constituída maioritariamente por ácidos gordos insaturados e que os compostos em maior abundância são o ácido oleico (C18:1) com um valor de 74,91% (m/m), seguido do ácido palmítico (C16:0) e do ácido linoleico (C18:2), com valores de 12,50% (m/m) e de 8,75% (m/m), respetivamente. Os restantes ácidos gordos identificados não apresentam uma concentração significativa na MP, pois encontram-se em valores inferiores a 1,00% (m/m) e, na sua totalidade, representam apenas 2,87 % (m/m) da constituição da MP.

Tabela 5.1: Composição da matéria-prima em ácidos gordos, em percentagem de massa %(m/m).

Ácido Gordo	%(m/m)
C16:0	12,50
C16:1	0,93
C18:0	0,23
C18:1	74,91
C18:2	8,75
C18:3	0,81
C20:0	0,67
C22:0	0,04
C22:1	0,14
C24:0	0,05
Saturados	13,49
Insaturados	85,54

Como já referido, na tabela abaixo encontra-se a caracterização da MP, assim como as concentrações dos ácidos carboxílicos identificados na mesma. O ácido carboxílico identificado em maior abundância foi o propanóico, com uma concentração de 14,51 (g/L). De salientar que na seguinte caracterização, foi identificado um valor relativamente elevado de teor de óleo, assim como um baixo teor em cinza.

Tabela 5.2: Caracterização da matéria-prima utilizada nos ensaios do presente estudo.

Parâmetro	Valor
pH	5,2
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2,09
Humidade a 105 °C %(m/m)	9,6
Perda de massa a 550 °C %(m/m)	99,64
Cinza a 550 °C %(m/m)	0,364
Densidade a 20 °C (g/L)	950
Ácido acético (mg/L)	2670
Ácido propanóico (mg/L)	14510
Ácido iso-butanóico (mg/L)	1050
Ácido butanóico (mg/L)	340
Ácido iso-pentanóico (mg/L)	140
Ácido pentanóico (mg/L)	81
Azoto amoniacal (mg/l N)	60
Azoto kjeldahl (mg/l N)	58
Açúcares totais no hidrolisado (em glucose) (mg/L)	695
Teor em óleo % (m/m)	46,2

5.2. Decantação da Matéria Prima

Antes da colocação da matéria no interior do reator (autoclave), e devido à presença de água na mesma, esta necessitou de ser decantada. Uma vez que a MP é conservada numa arca frigorífica, encontrava-se no estado sólido no momento da sua recolha.

Após a recolha de uma certa quantidade de matéria para um gobelé, cuja massa é medida previamente, é possível determinar a quantidade da amostra recolhida segundo a equação (5.1):

$$m_a = m_{g+a} - m_{gv} \quad (5.1)$$

Onde:

m_a – massa da amostra recolhida (g)

m_{g+a} – massa do gobelé contendo a amostra (g)

m_{gv} – massa do gobelé vazio (g)

Após a passagem da amostra ao estado líquido, esta é colocada numa ampola de decantação. Com a formação de duas fases no líquido (Figura A.VII, Anexo A), a orgânica e a aquosa, é possível a separação das mesmas para diferentes recipientes de massa conhecida. A matéria-prima a ser utilizada no decorrer do ensaio será o composto orgânico oleoso obtido após decantação. A quantidade de composto orgânico após cada decantação efetuada é dada pela equação 5.2:

$$m_{ad} = m_a - m_{\text{água}} \quad (5.2)$$

Onde:

m_{ad} – massa da amostra de matéria prima decantada (g)

m_a – massa da amostra contendo água (pré-decantação) (g)

$m_{\text{água}}$ – massa de água retirada da amostra (pós-decantação) (g)

5.3. Ensaio de Hidrogenação e de Pirólise

Cada ensaio é iniciado com a introdução da MP no reator construído pela *Parr Instruments*, com uma capacidade de 0,16 L (Figura A.I, Anexo A). Este é um reator descontínuo, uma vez que não há introdução nem extração de matéria, gases ou catalisadores durante a reação. A tampa desta autoclave é composta por: um termopar, que mede a temperatura interior do reator; um medidor de pressão com tubo de Bourdon em aço inox; uma válvula para entrada e saída dos gases, e um disco de rutura de segurança. A junção entre a tampa do reator e o corpo do mesmo é feita através de um disco de grafite, cujas propriedades asseguram um melhor isolamento do autoclave.

Na Figura 5.1, encontra-se esquematizado a instalação experimental utilizada nos ensaios da presente dissertação (hidrogenação e pirólise).

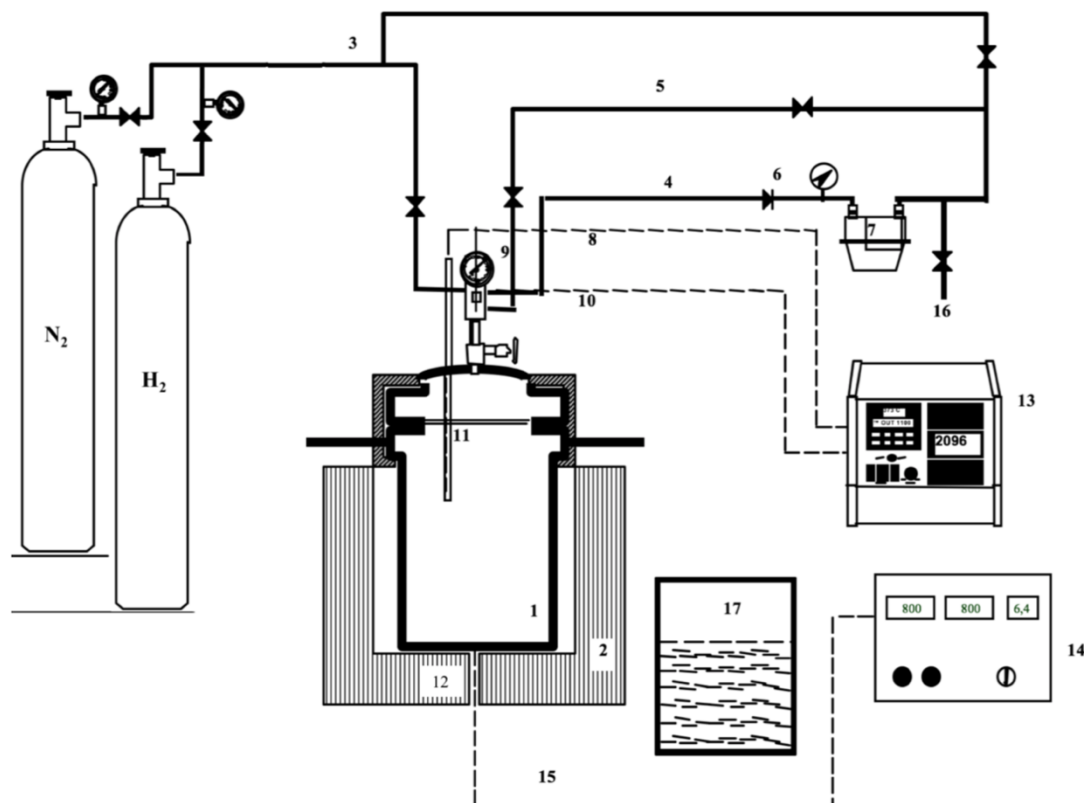


Figura 5.1: Representação esquemática da instalação experimental utilizada nos ensaios da presente dissertação. 1-Autoclave; 2-Forno; 3-Tubo de entrada de gases; 4-Tubo de saída de gases; 5-Tubo acoplado a um disco de segurança; 6-Redutor de pressão; 7-Medidor de gases; 8-Circuito de leitura da temperatura do reator; 9-Manómetro; 10-Circuito de leitura da pressão na autoclave; 11-Termopar; 12-Medidor de temperatura do forno; 13-Controlador digital do reator; 14-Controlador digital do forno; 15-Circuito de leitura da tempera do forno; 16-Válvula de recolha de gases; 17-Banho de arrefecimento.

Em cada um dos ensaios realizados foi medida a massa do corpo do autoclave vazia, seguida da introdução da MP decantada (m_{ad}). Através de uma nova pesagem do corpo do autoclave com a MP, a quantidade de matéria introduzida é dada pela diferença entre as duas medições anteriores, segundo a equação 5.3:

$$m_{MP} = m_{A+MPd} - m_{Avazia} \quad (5.3)$$

Onde:

m_{MP} – massa da matéria prima decantada a utilizar na reação (g)

m_{A+MPd} – massa do autoclave com matéria prima decantada no interior (g)

m_{Avazia} – massa do autoclave vazia (g)

De seguida, a autoclave foi selada segundo o procedimento de operação e segurança do equipamento. Por forma a garantir a inexistência de ar atmosférico no interior da autoclave durante a reação, é colocado azoto (N_2) até uma determinada pressão, sendo libertado de seguida. Este processo foi realizado 3 vezes antes de cada ensaio.

Posteriormente, a autoclave é pressurizada com hidrogénio (H_2)/ azoto (N_2) (dependendo da atmosfera de ensaio) até atingir o valor de pressão pretendido para a realização do ensaio. No estudo do efeito da temperatura no processo de pirólise, a pressurização final é realizada com N_2 .

Através do controlador digital do forno (Figura A.II e A.III, Anexo A), que permite a visualização e controlo da temperatura e da velocidade de agitação do mesmo, foi definida a temperatura de 800 °C para aquecimento do forno. Após atingida esta temperatura, a autoclave é introduzida no interior do forno e a agitação é iniciada com uma velocidade constante de 3,2 rpm (rotações por minuto).

No decorrer dos processos de aquecimento, de reação e de arrefecimento, a temperatura (°C) e a pressão (psi) foram medidas a partir do controlador digital da autoclave (Figura A.IV, Anexo A), ao qual estão acoplados o termopar e o medidor de pressão, ambos no interior da autoclave. Os valores correspondentes aos diferentes processos foram registados, de modo a traçar um perfil de temperatura e pressão para cada ensaio.

Após o término da reação, a autoclave é arrefecida em banho de gelo até à temperatura ambiente, altura em que é efetuada a recolha dos produtos gasosos (gr).

Uma vez medida e recolhida a fração gasosa do interior da autoclave, é efetuada a abertura da mesma segundo o procedimento indicado, e procede-se à medição do peso da autoclave sem tampa, de modo a verificar o possível aumento ou diminuição da fração líquida durante a reação. Esta fração é então recolhida da autoclave e posteriormente analisada, como descrito em 5.5.

5.3.1. Retas de calibração

De modo a determinar a quantidade de produtos gasosos formados durante o processo, é necessário ter conhecimento do volume de gás introduzido durante a pressurização da autoclave, o qual corresponde à pressão no interior da autoclave no início do ensaio.

Para tal, foram realizados 5 processos de pressurização (para diferentes pressões) e foram registados os valores de volume de gás correspondente a cada pressurização. Este processo foi efetuado uma vez para cada um dos processos realizados, a hidrogenação, com o gás de hidrogénio, e a pirólise com o azoto. De referir que estas medições foram efetuadas antes da realização dos referidos ensaios, pelo que o autoclave se encontrava com uma quantidade de MP semelhante aos restantes ensaios.

A partir dos 5 pontos registados para cada ensaio, foi possível traçar duas retas de calibração (Figura B.I e B.II, Anexo B), as quais correspondem às retas de regressão linear para cada um dos casos. Segundo estas retas de regressão foi possível aferir a massa de H₂ e de N₂ adicionada nos processos de pressurização.

5.4. Recolha e análise da fração gasosa

A recolha de gases foi efetuada após o processo de arrefecimento ser completado e antes da abertura da autoclave. Com o auxílio do medidor de gases, foi possível determinar a quantidade de gás que é extraído do interior da autoclave. Após uma pequena libertação do gás para o exterior, de modo a prevenir uma possível contaminação com o ar presente no interior do tubo, a fração gasosa é recolhida para um saco de amostragem de gases estanque para posterior análise. O volume de gás que é formado durante a reação é dado segundo a equação 5.4:

$$V_{gr} = V_i - V_f \quad (5.4)$$

Onde:

V_{gr} – volume total de gás recolhido do interior da autoclave (m³)

V_i – volume verificado no medidor antes da passagem do gás (m³)

V_f – volume verificado no medidor depois da passagem do gás (m³)

A análise e caracterização dos produtos gasosos foi efetuado através de três parâmetros, nomeadamente a densidade, o poder calorífico superior e a composição do gás.

5.4.1. Composição da fração gasosa

Após efetuada a recolha da fração gasosa para o saco estanque, é efetuada a injeção da mesma num aparelho de cromatografia, de modelo Agilent/HP 6890. Este equipamento possui uma válvula de amostragem de gases, duas colunas de enchimento e dois sistemas de deteção: Detetor de Ionização de Chama (FID) e o Detetor de Condutividade Térmica (DCT). O primeiro sistema de deteção (FID) identifica hidrocarbonetos que contêm até quatro átomos de carbono na sua cadeia, enquanto o detetor DCT deteta a presença de compostos como CO₂, CO, H₂, O₂ e N₂. De referir que o cromatógrafo é previamente calibrado com uma mistura de gases padrão, cuja concentração é conhecida.

5.4.1.1. Determinação da massa volúmica

A partir dos resultados obtidos no cromatograma, em que são identificados e quantificados os diferentes produtos gasosos, torna-se possível o cálculo da densidade do gás recolhido (ρ_{gr}). Este cálculo foi efetuado segundo a equação 5.5, que corresponde ao método de cálculo da densidade de gases (ISO 6976: 1995) e em que o índice n é referente aos diferentes compostos identificados na fase gasosa. De referir que no cálculo deste parâmetro, foram contabilizados todos os compostos identificados, uma vez que o cálculo do mesmo tem o intuito de ser posteriormente utilizado na determinação da massa de gás formada, contabilizando ou não o gás introduzido na pressurização (H₂ ou N₂).

$$\rho_{gr} = \sum_{i=1}^n \frac{\lambda_i \times \rho_i}{100} \quad (5.5)$$

Onde:

- ρ_{gr} – massa volúmica do gás recolhida do interior do autoclave (kg/m³)
- λ_i – concentração relativa de cada componente (i) da fração gasosa (% v/v)
- ρ_i – massa volúmica de cada componente (i) da fração gasosa (kg/m³)

5.4.1.2. Determinação do poder calorífico superior

O Poder Calorífico Superior (PCS) do gás define-se como a quantidade de energia que é libertada, por unidade de massa, numa combustão completa, com ar a pressão constante. Este cálculo tornou-se possível, pois foi obtida a informação quantitativa disponível no cromatograma, assim como a identificação dos compostos presentes na fração gasosa e, segundo a pesquisa efetuada, foram encontrados os valores de PCS de cada componente presente na fração gasosa. O cálculo teórico deste parâmetro é realizado segundo a equação (5.6) (ISO 6976: 1995), em que a componente n corresponde ao número total de compostos identificados na fração gasosa. O cálculo deste parâmetro foi realizado com e sem a contribuição do gás de pressurização.

$$PCS = \sum_{i=1}^n \lambda_i \times PCS_i \quad (5.6)$$

Onde:

PCS – poder calorífico superior da fração gasosa obtida no ensaio (kJ/m^3)

λ_i – concentração relativa de cada componente (i) da fração gasosa (% v/v)

PCS_i – poder calorífico superior de cada componente (i) da fração gasosa (kJ/m^3)

5.4.1.3. Rendimento mássico gasoso

O gás introduzido no processo de pressurização também se encontra no gás recolhido após a reação. A quantidade de gás calculada no ponto 5.3.1, através das retas de calibração, será subtraída ao valor de massa de gás recolhido da autoclave, considerado segundo o volume total de gás recolhido do autoclave e a massa volúmica do mesmo. Esta relação é apresentada na equação (5.7):

$$m_g = V_{gr} \times \rho_{gr} - m_{H_2} \quad (5.7)$$

Onde:

m_g – massa de gás produzida no ensaio (g)

V_{gr} – volume total de gás recolhido do interior do autoclave (m^3)

ρ_{gr} – massa volúmica do gás recolhida do interior do autoclave (kg/m^3)

m_{H_2} – massa de hidrogénio introduzida na pressurização (g)

Uma vez calculada a quantidade de gás formada durante a reação, torna-se possível o cálculo do rendimento da fração gasosa segundo a equação (5.8).

$$\eta_g = \frac{m_g}{m_{MP}} \times 100 \quad (5.8)$$

Onde:

η_g – rendimento da fração gasosa obtido no ensaio (%)

m_{MP} – massa da matéria-prima introduzida para o ensaio (g)

5.5. Recolha, tratamento e análise dos produtos líquidos

Efetuada a recolha dos produtos gasosos, procede-se à abertura da autoclave seguido da medição da sua massa, contendo os produtos de fase líquida da reação. Segundo as equações 5.9 e 5.10, efetuou-se o cálculo da massa de produtos líquidos obtidos e o seu rendimento na reação.

$$m_{FS} = m_{A+FS} - m_A \quad (5.9)$$

Onde:

m_{A+FS} – massa da autoclave com fase líquida no interior (g)

m_{FS} – massa da fase líquida no interior do autoclave após reação (g)

m_A – massa da autoclave (g)

$$\eta_{FS} = \frac{m_{FS}}{m_{MP}} \times 100 \quad (5.10)$$

Onde:

η_{FS} – rendimento da fase líquida (fase aquosa + fase orgânica líquida) (%)

5.5.1. Rendimento da fase orgânica líquida e da fase aquosa

Por forma a separar a fase orgânica líquida da fase aquosa, foi efetuado processo de decantação (Figura A.VIII e A.IX, Anexo A), segundo o procedimento explicado em 5.2. Após a separação de fases em duas provetas de massa conhecida, são efetuadas novas medições, de forma a determinar a massa de cada fase obtida. Uma vez efetuada a separação e quantificação das fases, segundo a equação (5.11) e (5.12), calculou-se rendimento das mesmas.

$$\eta_{FOL} = \frac{m_{FOL}}{m_{MP}} \times 100 \quad (5.11)$$

$$\eta_{FA} = \frac{m_{FA}}{m_{MP}} \times 100 \quad (5.12)$$

Onde:

η_{FOL} – rendimento da fase orgânica líquida (%)

m_{FOL} – massa da fase orgânica líquida (g)

η_{FA} – rendimento da fase aquosa (%)

m_{FA} – massa da fase aquosa (g)

5.5.2. Destilação do produto orgânico líquido

Após o processo de decantação e de pesagem das diferentes fases obtidas, a fase orgânica líquida passará pelo processo de destilação (Figura A.VI, Anexo A). O processo de destilação permite a separação dos componentes constituintes do líquido segundo a diferente volatilidade dos mesmos.

Na presente dissertação o processo de destilação foi efetuado manualmente. A fase orgânica foi colocada num balão volumétrico de 50 ml, e aquecido através de uma manta térmica, sendo que o balão é isolado com lã de vidro na superfície superior.

Este processo permitiu a separação da fase orgânica em 3 frações. A primeira fração, contem os compostos líquidos mais leves, com ponto de ebulição até 150 °C. A segunda fração, contem os compostos líquidos com ponto de ebulição entre 150 e 270 °C. A terceira fração, com compostos líquidos com ponto de ebulição superior a 270 °C, não chegou a ser destilada, por não ser possível a sua análise segundo os métodos de cromatografia gasosa utilizados na presente dissertação.

5.5.2.1. Análise da fração líquida por GC-MS

As frações obtidas do processo de destilação (Figura A.X, Anexo A), foram analisadas por uma técnica denominada de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS), de modo a identificar os principais compostos que constituem estas frações. O aparelho de cromatografia utilizado foi um GC-TOFMS *LECO Pegasus III*.

A tecnologia de espectrometria de massa requer pequenas quantidades de amostra (nano a microgramas) para a obtenção de resultados - por esta razão é um dos métodos de identificação de estruturas químicas mais fiáveis.

É de referir, que a análise segundo esta técnica foi apenas realizada para as frações obtidas nos dois ensaios de maior temperatura, relativos ao estudo de variação de temperatura na hidrogenação, e na

pirólise. Nesta avaliação foi selecionado o fragmento do espectro de massa com o número 57, de modo a identificar os hidrocarbonetos presentes na amostra. Este fragmento do espectro (M57) foi selecionado pois é um dos característicos dos alcanos (M57 ou M43), os principais constituintes da amostra analisada.

5.5.2.2. Análise da fração líquida por GC

Após a identificação dos compostos segundo o GC-MS, as frações foram analisadas por cromatografia gasosa, GC. O aparelho utilizado para este processo é um cromatógrafo de modelo *Agilent/ HP6890*, equipado com duas colunas capilares e um detetor do tipo FID.

As colunas capilares têm a função de identificar os compostos presentes nas amostras, e o detetor, a função de determinar quantitativamente os compostos em cada destilado analisado. Nesta análise cromatográfica foram utilizadas duas colunas capilares, uma *PONA* (dimetilpolisiloxano) para análise da 1ª fração destilada, e uma *DB-5* ((5%fenil) -dimetilpolisiloxano) para análise da 2ª fração destilada.

De referir que o cromatógrafo é previamente calibrado com uma mistura de alcanos, alcenos e compostos aromáticos, cuja concentração é conhecida. Nos diversos cromatogramas obtidos apenas foram qualificados e quantificados os compostos cujos padrões se encontravam presentes na mistura injetada para a calibração do cromatógrafo, sendo estes os mais relevantes para o estudo da composição das frações destiladas. No cálculo das concentrações dos compostos das frações líquidas, foi considerada a concentração de cada composto nas duas frações destiladas. A concentração de cada composto presente em cada fração, foi depois somada para obter a concentração de cada um dos compostos identificados, em relação á amostra líquida total.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

6. Apresentação e discussão dos resultados obtidos

A partir dos ensaios realizados com o mesmo tipo de matéria prima foi possível a realização de três estudos, em que foram avaliados diferentes parâmetros da reação.

No primeiro, foi analisado o efeito da variação da temperatura entre os ensaios de hidrogenação, de modo a definir os melhores parâmetros de reação para esta MP.

No segundo estudo, foi efetuada a alteração da atmosfera reacional, através da substituição do hidrogénio (atmosfera reativa), por azoto (atmosfera inerte). Neste segundo estudo foi analisado o efeito da variação da temperatura entre os ensaios de pirólise, de modo identificar os melhores parâmetros de reação para este processo.

No terceiro e último estudo foi efetuada uma comparação entre os ensaios de hidrogenação e de pirólise realizados à mesma temperatura e pressão, de modo a averiguar o potencial da utilização dos gases em cada situação, e realizar uma avaliação da alteração de atmosfera reacional. Como já referido, o uso de azoto tem a vantagem de ter um menor custo e maior facilidade de manuseamento, quando comparado com o hidrogénio. No entanto o rendimento e qualidade dos produtos obtidos pelo processo de pirólise, é expectável que seja menor.

Nos ensaios realizados para os três estudos, foi utilizada uma pressão de 0,55 MPa e um tempo de reação de 30 minutos. A pressão é estabelecida no interior do autoclave através da introdução do gás de reação do respetivo ensaio no processo de pressurização. Como se trata de um reator descontinuo, o aumento de temperatura ao longo da reação leva á formação de compostos gasosos, que provocam o aumento da pressão interior do autoclave. Quanto á velocidade de aquecimento do autoclave, até á temperatura pretendida para a reação, cerca de 12 °C/min, é considerado um valor médio para este parâmetro.

A identificação dos ensaios realizados, assim como os respetivos valores médios de parâmetros como a pressão e a temperatura durante o ensaio, e a velocidade de aquecimento do autoclave até à temperatura pretendida, são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Apresentação dos ensaios realizados na presente dissertação relativos aos processos de hidrogenação e de pirólise, e as respetivas condições experimentais.

Número do ensaio	Nome do ensaio	Temperatura média da reação (°C)	Velocidade média de aquecimento (°C/min)	Pressão média do ensaio (MPa)
1	H2_380	380	11	8
2	H2_400	400	13	7
3	H2_420	415	14	8
4	N2_380	379	10	8
5	N2_380	380	13	6
6	N2_400	400	12	6
7	N2_400	400	11	6
8	N2_420	416	14	8

Nos seguintes subcapítulos será efetuada a análise dos diferentes ensaios realizados, onde serão apresentadas as tabelas e figuras mais relevantes de cada estudo. De referir que os ensaios 4 e 6 (assinalados na tabela) foram efetuados novamente segundo as mesmas condições experimentais, resultando os ensaios 5 e 7, respetivamente. Desta forma, os dados relativos aos ensaios 4 e 6, não serão contabilizados para os estudos efetuados.

No caso do ensaio 4, a necessidade da repetição do ensaio surgiu devido à elevada presença de água no estado livre na MP, o que pode ter influenciado a qualidade dos produtos obtidos.

Em relação ao ensaio 6, a repetição foi efetuada por ter sido verificada uma elevada presença de hidrogénio nos produtos gasosos. A presença deste composto pode dever-se à possível contaminação do saco de recolha da fase gasosa, como à presença de gases no tubo de recolha do medidor de gases.

Na análise efetuada inicialmente foi verificado que a soma dos rendimentos mássicos não era de 100%. Esta discrepância deve-se à perda de produtos líquidos/gasosos durante o manuseamento dos mesmos no laboratório, assim como à formação de resíduos sólidos no fundo da autoclave ao longo da reação, que não foram contabilizados para o estudo.

Apesar de se considerar o total isolamento da atmosfera interior do autoclave, e dos processos ocorrerem em atmosferas compostas inicialmente por um só gás, as análises de cromatografia efetuadas aos produtos gasosos, revelam a presença de azoto (N_2) e oxigénio (O_2). Uma vez que estes elementos são os principais constituintes do ar, e a presença dos mesmos encontra-se em igual proporção ao ar atmosférico, foi considerado que a presença destes elementos se deveu à contaminação dos produtos gasosos no processo de recolha. Desta forma, as proporções destes dois gases foram descontadas das concentrações totais dos gases recolhidos, sendo efetuada uma percentagem volumétrica relativa para os restantes compostos presentes nos produtos.

Os produtos líquidos obtidos a partir dos diferentes ensaios realizados apresentam duas fases, uma de cor castanha escura, a fase orgânica, e uma fase aquosa e incolor, que foi recolhida e contabilizada para os cálculos de rendimento. É expectável que, para todos os ensaios da presente dissertação, a conversão em produtos tenha sido de 100%, pois não se verificou semelhanças entre o estado inicial da MP e dos produtos líquidos obtidos, o que indica que ocorreu a conversão de compostos iniciais, como triglicéridos, ácidos gordos livres e compostos oxigenados.

A partir dos processos de destilação efetuados foram obtidas 2 frações distintas por cada ensaio. A primeira fração destilada, incolor (Figura A.X, Anexo A), iniciou o processo de destilação a partir dos 65 °C e terminou aos 150 °C, o que corresponde à fração de elementos mais leves. A segunda fração destilada, de cor amarelada (Figura A.X, Anexo A), destilou entre os 150 °C, aproximadamente, até aos 270 °C, correspondendo esta fração aos elementos mais pesados. A partir dos valores de 270 °C, momento em que termina o processo de destilação, verificou-se a existência de uma terceira fração, de cor negra, no interior do balão de destilação. Esta última fração, corresponde aos elementos cujos pontos de ebulição são superiores ao limite máximo praticável segundo o processo de destilação utilizado.

A fração destilada (1ª e 2ª fração) obtida através do processo de destilação, variou entre 20 %(v/v) a 70%(v/v) da fase orgânica líquida a destilar. No caso da fração aquosa obtida após o ensaio, esta variou entre os 27 % (m/m) e 38 %(m/m) do total da MP introduzida na autoclave. As duas frações destiladas em cada ensaio foram analisadas de modo a identificar e quantificar os diferentes compostos. A análise e discussão da composição destas frações é efetuada nos pontos 6.1.3 e 6.2.3.

Na Tabela 6.2, referente apenas aos ensaios contabilizados para os dois estudos, apresentam-se os valores de massa de MP utilizada, e os restantes parâmetros de reação, como a pressão inicial de pressurização, a temperatura e o tempo de reação.

Tabela 6.2: Principais características e parâmetros reacionais dos ensaios considerados para a realização dos estudos da presente dissertação.

	Número do ensaio	Nome do ensaio	Temperatura da reação (°C)	Massa de MP (g)	Tempo de reação (min)	Pressão inicial (MPa)
ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA HIDROGENAÇÃO	1	H2_380	380	20,0	30	0,55
	2	H2_400	400	20,1		
	3	H2_420	420	20,0		
ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA PIRÓLISE	5	N2_380	380	20,1	30	0,55
	7	N2_400	400	20,0		
	8	N2_420	420	20,0		

6.1. Estudo do efeito da temperatura na hidrogenação

De forma a entender a influência da temperatura na qualidade e no rendimento dos produtos obtidos no processo de hidrogenação, foram efetuados três ensaios em que se variou a temperatura da reação (380, 400 e 420 °C). Os restantes parâmetros da reação não foram alterados entre ensaios (pressão inicial, tempo de reação e massa da MP). As condições experimentais relativas aos ensaios deste estudo encontram-se na Tabela 6.1.

Na figura 6.1 é representado o perfil de temperatura e pressão no interior do autoclave durante o ensaio 2.

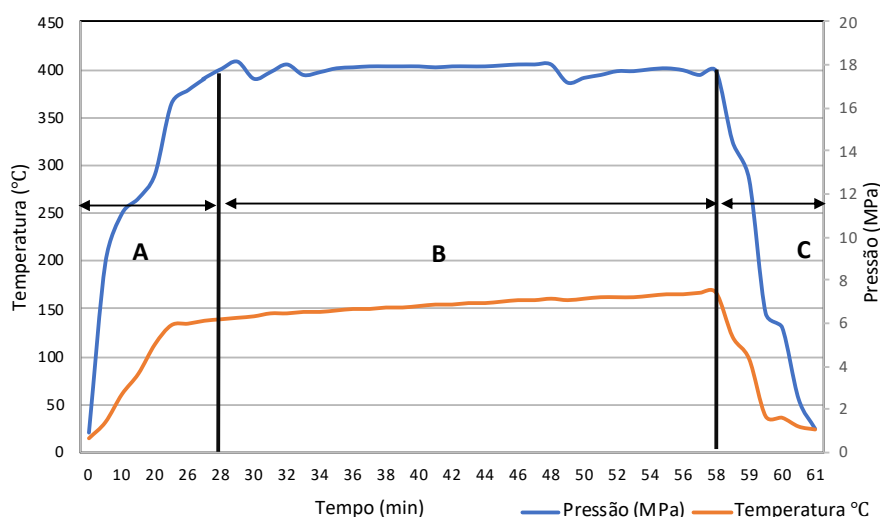


Figura 6.1: Evolução da temperatura e pressão durante a fase de aquecimento (0 a 28 min), o tempo de reação (28 a 58 min), e o arrefecimento (58 a 61 min) no ensaio 2, ocorrido a 400 °C.

A partir da observação do gráfico é possível verificar o aumento da pressão ao longo do processo de aquecimento (A), assim como durante o tempo de reação (B), mas de forma menos acentuada. Este aumento deve-se essencialmente à subida da temperatura e à passagem dos compostos à fase gasosa. Ao longo do ensaio dá-se a quebra de ligações e consequentemente a formação de compostos de menor cadeia. Ao longo do tempo de reação, a temperatura interior da autoclave variou ligeiramente, no entanto, a média calculada para o tempo de reação foi concordante com a temperatura pretendida, como se verifica na Tabela 6.1.

Nos seguintes subcapítulos, são apresentados dados referentes à análise das 3 fases obtidas como produtos (líquida aquosa, líquida orgânica, e gasosa). É também efetuado um estudo da composição química da fase líquida, e da fase gasosa, sendo que em relação à fase gasosa foram também calculados os valores de massa volúmica e de poder calorífico superior.

6.1.1. Rendimento mássico dos produtos

Os rendimentos das diferentes fases obtidas nos ensaios efetuados, relativos ao estudo do efeito da temperatura na hidrogenação, encontram-se na Figura 6.2.

Em relação ao rendimento da fase líquida (fase aquosa e fase orgânica líquida), os valores foram semelhantes entre si, sendo que o maior rendimento obtido foi de 97 % (m/m), para o ensaio de 400 °C. O menor valor obtido para este parâmetro, de 96 % (m/m), foi obtido no ensaio a 380 °C. Bezergianni et al, num estudo com óleo alimentar usado, alcançou rendimentos líquidos de 73,1 % (m/m) e de 73,7 % (m/m) para temperaturas de 385 °C e de 395 °C, respetivamente (Bezergianni, Dimitriadis, Sfetsas, & Kalogianni, 2010). Barradas, recorrendo ao mesmo tipo de matéria prima (OAU), e para as temperaturas de 370 °C e de 400 °C obteve um rendimento da fase líquida de 77,6 % (m/m) em ambos os ensaios. (Barradas, 2013).

Quanto ao rendimento da fase gasosa, o maior rendimento, de cerca de 4 % (m/m), ocorreu no ensaio de menor temperatura. O segundo valor mais elevado foi de 3,2 % (m/m), e ocorreu no ensaio de maior temperatura. O comportamento expectável para o rendimento da fase gasosa, seria o seu aumento com o incremento da temperatura dos ensaios, como observado de forma pouca acentuada entre os ensaios 2 e 3.

O maior rendimento da fração gasosa com o incremento da temperatura nos ensaios, pode dever-se ao maior favorecimento das reações de *cracking* (quebra da ligação C-C) que originam a maior formação de hidrocarbonetos de cadeia curta e de produtos gasosos. (Charusiri et al. 2006; Pinto, et al., 2012)

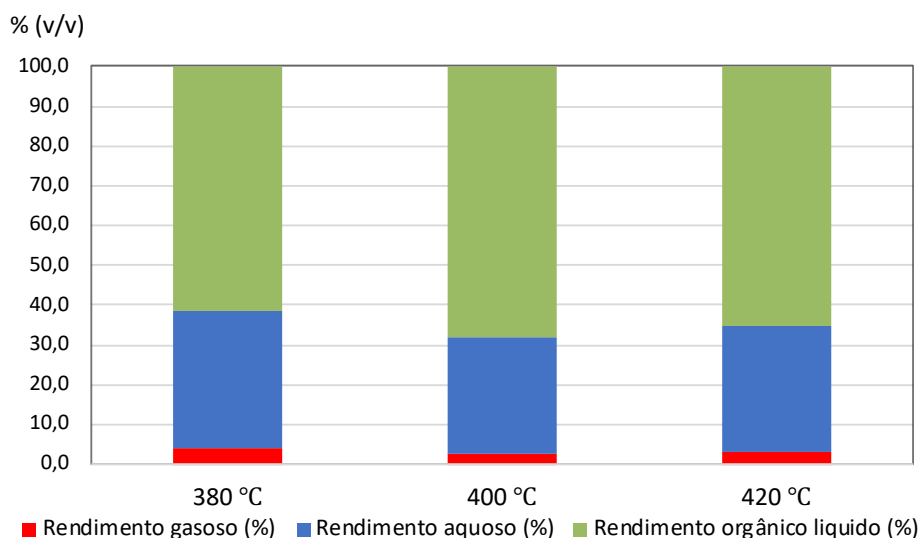


Figura 6.2: Efeito da temperatura no rendimento mássico dos produtos orgânicos líquidos, aquosos e gasosos obtidos no processo de hidrogenação. Tempo de reação = 30 min; Pressão = 80 psi (0,55MPa).

O facto de a formação de produtos gasosos ser facilitada através do incremento da temperatura, aumentando o rendimento desta fase, provoca uma diminuição do rendimento da fase líquida, como observado entre os ensaios 2 e 3, que ocorreram a 400 °C e a 420 °C. A referida variação observada não é tão acentuada quanto esperado, o que se pode dever à perda de produto líquido na altura de recolha e análise do mesmo.

6.1.2. Composição da fase gasosa

Como referido anteriormente, durante os ensaios de hidrogenação, dá-se a formação de compostos gasosos por quebra de ligações químicas dos componentes constituintes da MP. Nos três ensaios referentes a este estudo, foram identificados e quantificados compostos como o CO₂, CO, e hidrocarbonetos gasosos. A identificação destes compostos nos produtos gasosos é concordante com o verificado na bibliografia consultada (Pinto et al. 2012; Šimáček et al. 2009; Barradas, 2013)

Na Figura 6.3 são apresentadas as percentagens volumétricas relativas dos elementos gasosos, resultantes dos ensaios do estudo do efeito da temperatura no processo de hidrogenação.

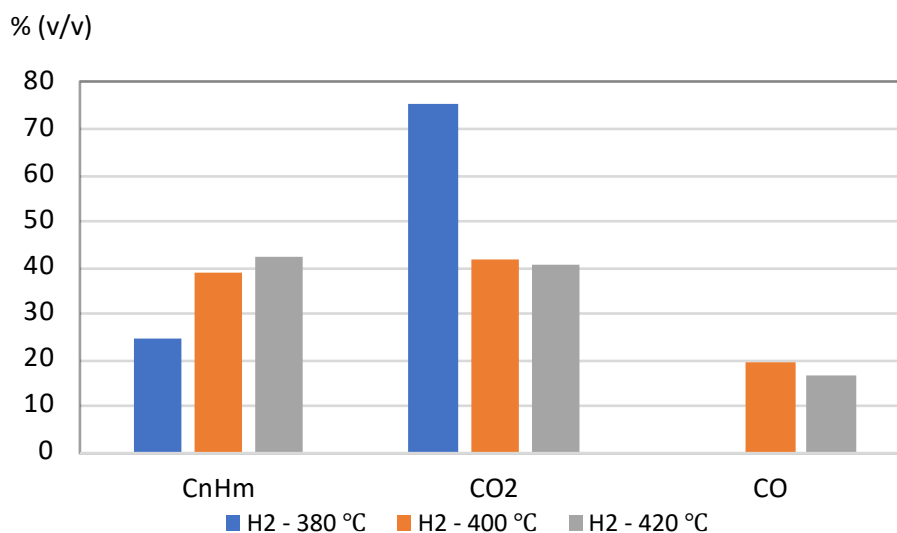


Figura 6.3: Percentagem volumétrica relativa de hidrocarbonetos (CnHm), CO₂ e CO, presentes no gás resultante dos ensaios de hidrogenação.

Segundo a análise da figura acima, é possível verificar que a menor formação de hidrocarbonetos, cerca de 25 % (v/v), corresponde ao ensaio de menor temperatura, enquanto a maior formação destes compostos, cerca de 43 % (v/v), ocorre no ensaio com maior temperatura de reação. Segundo a literatura consultada, foi verificado que o aumento da temperatura favorece as reações de descarboxilação e descarbonização, o que leva a uma maior formação de compostos como CO₂, CO (Satyarthi et al. 2013).

No entanto, na presente dissertação, aconteceu o inverso ao referido, pois ocorre uma diminuição da concentração de CO₂ e CO nos produtos gasosos através do aumento da temperatura.

A quantidade de CO₂ formada durante os ensaios foi sempre superior à de CO. Este fato pode dever-se ao maior favorecimento das reações de descarboxilação, que têm o CO₂ como produto de reação.

De referir que, não foi verificada a presença de CO no ensaio de hidrogenação à temperatura de 380 °C, e que foi a estas condições experimentais que foi produzida a maior percentagem de CO₂, o que poderá indicar que, a reação de descarboxilação foi favorecida em detrimento da reação de descarbonização.

Na Figura 6.4, são apresentadas as percentagens relativas de cada composto identificado na fração gasosa, recolhida nos ensaios de hidrogenação.

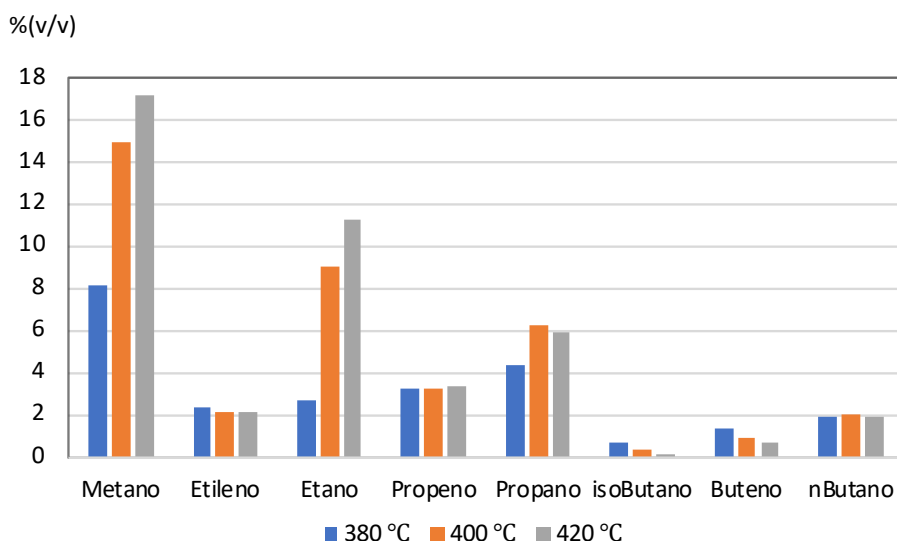


Figura 6.4: Percentagem volumétrica relativa dos hidrocarbonetos presentes no gás resultante dos ensaios de hidrogenação. . Metano - CH_4 ; Etileno - C_2H_4 ; Etano - C_2H_6 ; Propeno - C_3H_6 ; Propano - C_3H_8 ; isoButano - C_4H_{10} ; Buteno - C_4H_8 ; nButano - C_4H_{10} .

Os compostos identificados em maior percentagem na fase gasosa recolhida dos três ensaios são os alcanos ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). A formação destes compostos é mais acentuada com o incremento da temperatura de reação, como se observa pela figura acima. Para o ensaio de menor temperatura, a percentagem total de alcanos foi de 18% (v/v). Com o aumento da temperatura para 420 °C, a formação destes compostos aumentou para 36 % (v/v), cerca de 3 % (v/v) superior, em relação ao ensaio de temperatura intermédia.

Barradas, no estudo de hidrogenação de OAU, obteve um rendimento de 30 % (v/v), para a temperatura de 400 °C, e de 42 % (v/v), para a temperatura 420 °C (Barradas, 2013). O aumento de compostos gasosos com o incremento da temperatura deve-se ao favorecimento das reações de *cracking*, responsáveis pela formação de compostos mais leves (Pinto et al. 2013)

Os compostos gasosos com maior rendimento de formação em todos os ensaios são o metano (CH_4) e o etano (C_2H_6). No ensaio à temperatura de 420 °C, estes compostos apresentaram concentrações de 17% (v/v) e 11% (v/v), respetivamente. Pinto, no estudo do processo de hidrogenação de óleo de bagaço de azeitona, para a temperatura de 400 °C, obteve um rendimento de 15 % (v/v) de metano, à semelhança do valor obtido neste estudo para a mesma temperatura de reação (Pinto S. I., 2013).

No estudo de hidrogenação de óleo de palma, efetuado por Faungnawakij et al., é também verificado um aumento na conversão de metano e de etano através da variação da temperatura de reação entre valores de 270 °C e 420 °C (Faungnawakij et al., 2014).

6.1.2.1. Determinação da massa volúmica da fase gasosa

A determinação da massa volúmica foi efetuada segundo a equação 5.5, do Capítulo 5. Neste subcapítulo, serão apresentados os valores de massa volúmica calculados a partir da concentração volúmica relativa dos compostos e, contabilizando o gás da reação, neste caso, o hidrogénio. Desta forma, na Figura 6.5 apresentam-se os valores calculados para a massa volúmica da fase gasosa recolhida nos ensaios.

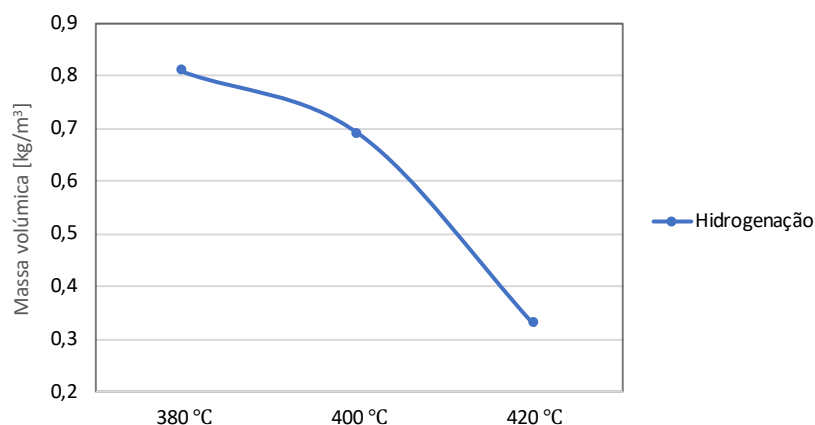


Figura 6.5: Massa volúmica da fase gasosa recolhida dos ensaios de hidrogenação.
Tempo de reação = 30 min; Pressão = 80 psi (0,55MPa).

Como ocorre a formação de diversos compostos durante a reação de hidrogenação, como observado no subcapítulo anterior, o valor da massa volúmica do gás que compõem será influenciado, pois a menor ou maior dimensão dos compostos determinam o menor ou maior valor deste parâmetro. Como referido, verificou-se um aumento da formação de alcanos com o incremento da temperatura, o que se comprova pela diminuição da massa volúmica, pois há maior presença de compostos de cadeia curta, que impõem assim uma menor massa volúmica da fase gasosa recolhida.

No entanto, o facto do parâmetro contabilizar o gás de reação para o seu cálculo, provoca uma diminuição mais acentuada no valor de massa volúmica da fase gasosa, pois o hidrogénio é o composto de menor massa volúmica absoluta. Desta forma, a variação da massa volúmica da fase gasosa deve-se essencialmente à maior ou menor presença do gás de reação.

Barradas, no estudo de hidrogenação de OAU, obteve valores de massa volúmica de 0,63 (kg/m³) para uma temperatura de 370 °C, ligeiramente inferior ao obtido na presente dissertação no ensaio 1. Para uma temperatura de 400 °C, a mesma autora obteve um valor de 0,68 (kg/m³), o que é coincidente com o verificado na figura acima, no ensaio 2. (Barradas, 2013)

No estudo de hidrogenação de óleo de bagaço de azeitona, Pinto et al, através da variação da temperatura entre valores de 300 °C e 430 °C, obtiveram densidades da fração gasosa entre 0,69 (kg/m³) e 0,75 (kg/m³). (Pinto et al. 2013)

De referir que as fases gasosas obtidas nos diferentes ensaios possuem um valor de massa volúmica inferior ao do ar atmosférico sendo que, em caso de fuga, os gases acumular-se-ão nas zonas superiores dos locais.

6.1.2.2. Determinação da massa volúmica e PCS do gás

Neste subcapítulo são apresentados os valores de massa volúmica calculados segundo o método anterior, mas não sendo contabilizada a percentagem relativa do gás constituinte da atmosfera reacional (hidrogénio ou azoto), pelo que o valor resultante para este parâmetro corresponderá apenas aos hidrocarbonetos e outros compostos formados durante a reação.

De modo a compreender o valor energético contido no gás obtido da reação, foi calculado através da equação 5.6, do Capítulo 5, o poder calorífico superior do mesmo. Da mesma forma que no cálculo da massa volúmica, para o cálculo do PCS não foi contabilizada a presença de hidrogénio, pois o interesse deste cálculo prende-se na quantificação energética dos gases formados na reação.

Na Figura 6.6 são apresentados os valores de massa volúmica e de poder calorífico superior para o gás formado nas reações de hidrogenação.

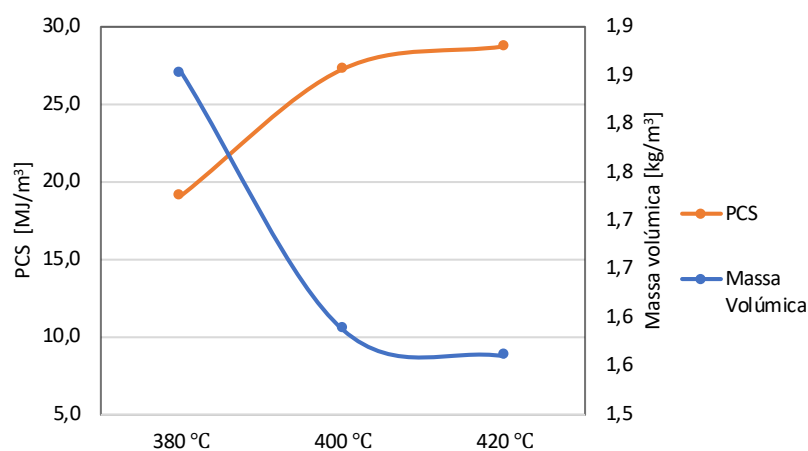


Figura 6.6: Massa volúmica e poder calorífico superior (PCS) dos gases formados durante a reação de hidrogenação, ou seja, não contabilizando a presença do hidrogénio nos gases recolhidos.

Como se observa na figura, os valores de massa volúmica do gás formado são superiores aos valores de massa volúmica do subcapítulo anterior, em que é contabilizada a presença do hidrogénio. Os valores de massa volúmica calculados são superiores à massa volúmica do ar atmosférico, ao contrário dos valores calculados anteriormente.

Quanto ao valor do PCS do gás formado, este apresentou uma variação acentuada entre o 1º e o 2º ensaio, quando comparado com a variação verificada neste parâmetro entre os ensaios 2 e 3. O valor mínimo de PCS, cerca de 19,1 (MJ/m³), verificou-se para o ensaio de menor temperatura. Com o incremento da temperatura de reação para 400 °C e 420 °C, foi possível alcançar valores de PCS de 27,3 (MJ/m³) e 28,7 (MJ/m³), respetivamente. Barradas, no estudo hidrogenação de OAU, obteve um PCS de 34,9 (MJ/m³) no ensaio realizado à temperatura de 430°C, com a duração de 60 minutos, e para uma pressão de 160 psi. (Barradas, 2013)

Com a variação da temperatura de reação entre ensaios, é verificada uma variação no valor de PCS, provavelmente devido à maior formação de hidrocarbonetos leves, que implicou a diminuição da massa volúmica e, através da maior percentagem volúmica de metano e de etano presentes no gás, provocou o aumento do PCS.

O ensaio em que ocorreu uma maior formação de CO_2 é o de menor temperatura, o que pode ser responsável pelo valor de $1,85 \text{ (MJ/m}^3\text{)}$ verificado na figura acima, que como se verifica é ligeiramente superior ao dos restantes ensaios.

6.1.3. Curvas de destilação

A destilação da fase orgânica foi realizada segundo o procedimento referido no Capítulo 5. Este processo foi efetuado para os diversos ensaios do estudo do efeito da temperatura. Como referido anteriormente, do processo de destilação obtiveram-se duas frações, as quais são constituídas por compostos voláteis com diferentes pontos de ebulição. A quantidade que não foi destilada até ao fim do processo, que ocorreu até à temperatura de 270°C , denomina-se de resíduo, e é constituído por compostos pesados, com pontos de ebulição superiores aos da 1ª e 2ª fração.

Na Figura 6.7, é apresentada a quantidade relativa ao total a destilar, de cada fração destilada e do resíduo que permaneceu no balão de destilação.

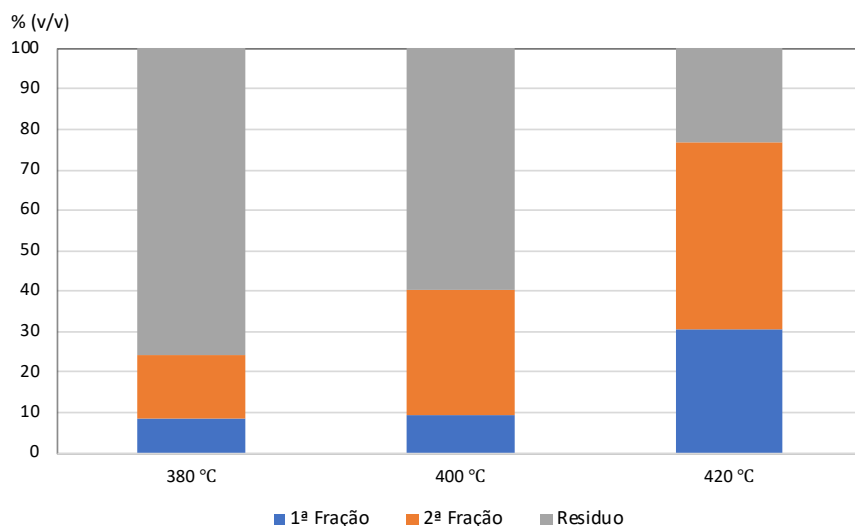


Figura 6.7: Percentagens das frações obtidas através do processo de destilação da fase líquida dos ensaios de hidrogenação: a 1ª fração destilada, a 2ª fração destilada e o resíduo.

A partir da figura acima, constata-se que ensaio de menor temperatura é o que apresenta menor quantidade de 1ª e 2ª fração destilada, cerca de 9% (v/v) e 16 % (v/v) respetivamente. Sendo por isso também aquele em que permaneceu maior quantidade de resíduo no balão volumétrico, demonstrando assim a existência de compostos pesados na sua constituição.

No ensaio de maior temperatura, verificaram-se as maiores quantidades relativas de destilado obtido, com 30% (v/v) para a 1ª fração, e 46% (v/v) para a 2ª fração.

Desta forma, confirma-se que quanto maior a temperatura da reação utilizada, maior será a quantidade destilada de cada uma das frações. Com isto, é possível afirmar que o aumento da temperatura de reação, proporciona a formação de compostos de menor peso molecular, que possuem pontos de ebulição menores, o que se reflete no aumento da quantidade das frações.

De modo a perceber a diferença entre o processo de destilação dos diferentes ensaios, foi traçado um gráfico, apresentado na Figura 6.8, com as três curvas de destilação. Desta figura, podemos perceber a quantidade relativa que se encontra já destilada a determinada temperatura.

Desta forma, a fração que destile a temperaturas menores do que outra, terá na sua constituição compostos com menor ponto de ebulição.

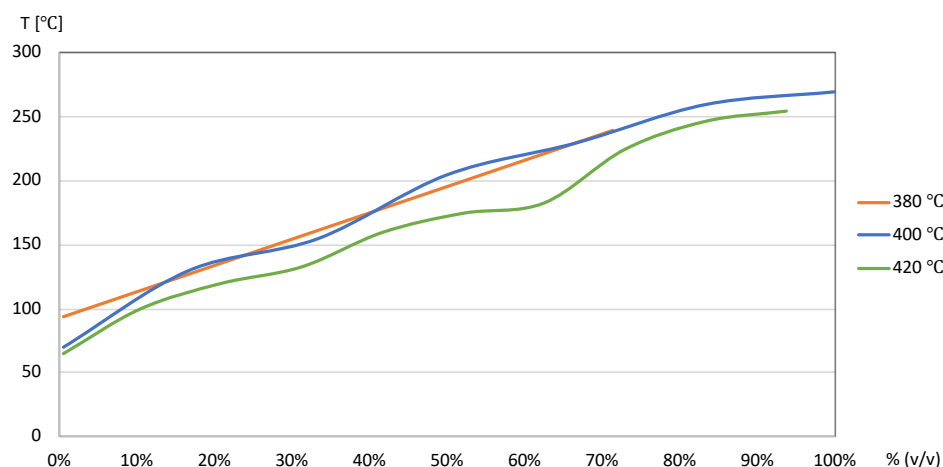


Figura 6.8: Comparação das curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da temperatura no processo de hidrogenação.

Por observação destas curvas, verifica-se que não há uma grande diferença entre os valores obtidos entre o ensaio 1 e 2, há exceção do fato de que no ensaio 2, à temperatura de 400°C, a destilação iniciou-se a uma temperatura inferior (70°C) quando comparada com o ensaio 1 (94°C). A curva de destilação que apresentou um comportamento distinto das restantes foi a relativa ao ensaio 3, de maior temperatura, em que o processo de destilação iniciou-se à temperatura de 65°C, todo o processo de destilação ocorreu para temperatura inferiores. Este último ponto, é concordante com o afirmado anteriormente, em que o aumento da temperatura da reação, favorece a formação de compostos com menores pontos de ebulição, e que irão destilar a temperaturas menores.

Quanto ao ensaio 1, a menor temperatura de reação, a quantidade destilada, e elevada temperatura de início da destilação, reflete que os compostos presentes na sua fração são ainda muito pesados, pelo que a sua destilação até aos 270 °C é pouco eficaz.

6.1.4. Composição da fase líquida

Através da análise da fração destilada por cromatografia gasosa, foram identificados e quantificados hidrocarbonetos saturados, insaturados e compostos aromáticos. Desta forma, foi possível calcular as percentagens volúmicas relativas de cada composto identificado, de modo a obter uma distribuição volúmica relativa dos mesmos em relação ao destilado de cada ensaio.

Na Figura 6.9, é apresentada a percentagem volúmica relativa de n-alcanos, n-alcenos e de compostos aromáticos.

Com a variação efetuada ao longo do estudo da temperatura, verifica-se um aumento na concentração de compostos aromáticos, que variaram de 4% (v/v) no ensaio 1, para 7 % (v/v) no ensaio 2, e para 13% (v/v) no ensaio 3. De acordo com Šimáček et al. (2009), no estudo de hidrogenação de óleo de girassol efetuado, foram obtidas concentrações de compostos aromáticos de 0,5, 2 e 5,2 % (m/m) nos ensaios à temperatura de reação de 380, 400 e 420 °C, respetivamente. Também Pinto et al. (2012), no estudo de hidrogenação de óleo de colza, verificou uma concentração de compostos aromáticos de 50 % no destilado obtido no ensaio a 400 °C.

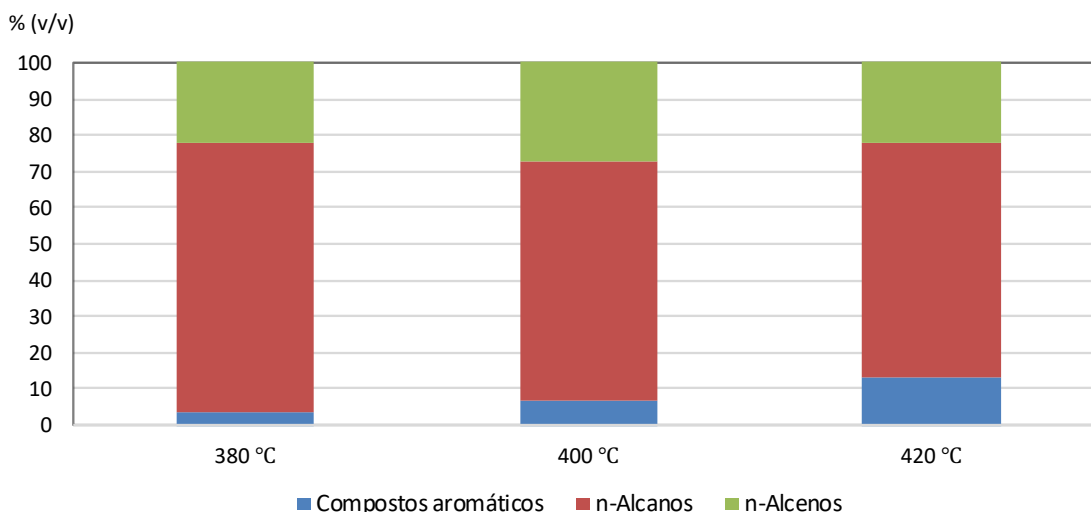


Figura 6.9: Composição volumétrica em compostos aromáticos, em n-alcanos e em n-alcenos, da fase líquida obtida nos processos de hidrogenação.

A quantidade de compostos saturados (n-alcanos) presentes na fração líquida diminuiu do ensaio 1 para o ensaio 2. Do ensaio 2 para o ensaio 3, a variação na quantidade formada destes compostos não é considerável. Este acontecimento não é concordante com o consultado na literatura, pois seria expectável que o aumento da temperatura reacional, promovesse as reações de saturação (Šimáček et al. 2009; Pinto et al. 2013).

Com a maior extensão deste tipo de reações, os alcanos de cadeia curta, e com estado líquido à temperatura ambiente, podem dar origem a alcanos de cadeia menor e mais leves, justificando assim o aumento do rendimento da fase gasosa no ensaio 3.

A concentração de alcenos na fração destilada, não apresentou variações consideráveis através do aumento da temperatura, apresentando um valor de 22 % (v/v) nos ensaios 1 e 3, e de 27 % (v/v) no ensaio 2.

Na Figura 6.10, é apresentado a concentração volúmica relativa de cada espécie de n-alcano identificado nos diferentes destilados obtidos. Foram identificadas espécies de n-alcanos que continham entre 5 a 23 átomos de carbono na sua cadeia.

Como seria expectável, o ensaio que apresentou maior concentração de n-alcanos de cadeia longa, foi o de temperatura mais baixa, pois é aquele é que são menos favorecidas as reações de *cracking*. Nos restantes ensaios, os compostos presentes em maior concentração foram as espécies de alcanos de cadeia mais curta, entre o n-pentano (n-C₅) e o n-nonano (n-C₉). Este fenómeno é concordante com o encontrado na literatura consultada, no aspeto em que o aumento da temperatura de reação promove a extensão das reações de *cracking* e respetiva formação de alcanos de menor cadeia (Bezergianni, Dimitriadis, Sfetsas, & Kalogianni, 2010).

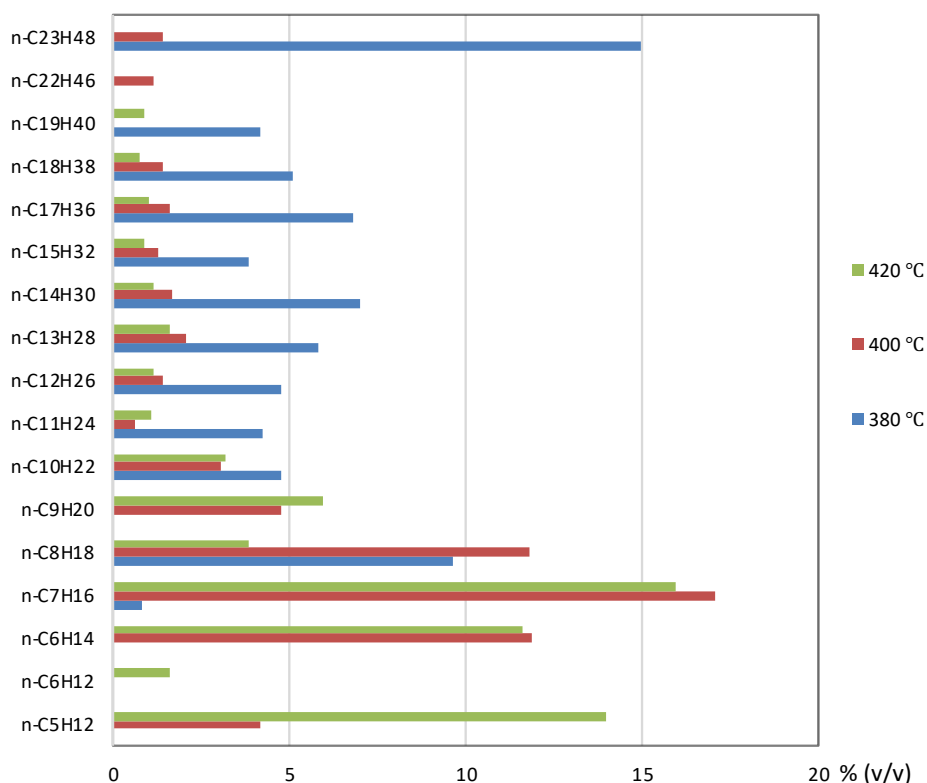


Figura 6.10: Percentagem volumétrica relativa de n-alcenos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da temperatura no processo de hidrogenação.

A espécie de n-alcano que apresentou maior rendimento foi o n-heptano (n-C₇), cerca de 17% (v/v) no ensaio 2, e de 15% (v/v) no ensaio 3.

Com a variação de temperatura efetuada ao longo dos ensaios, é possível observar que a concentração de n-alcenos de cadeia longa diminui. A maior variação verificada na diminuição dos n-alcenos de cadeia longa dá-se entre o ensaio 1 e 2, com a variação de temperatura de 380 para 400°C. No entanto, é também verificada uma ligeira diminuição nestes compostos entre os ensaios 2 e 3. De referir que a cada diminuição na concentração de espécies de alcenos, descritas anteriormente, corresponde a um aumento na concentração de alcenos de cadeia menor.

Segundo Huber et al. (2007), a taxa de conversão entre as reações de descarbonização e de descarboxilação pode ser verificada através da comparação do rendimento de compostos como o CO e o CO₂. Segundo os autores, é possível avaliar a extensão entre o conjunto de reações de descarbonização e descarboxilação e a reação de hidrodessoxigenação, segundo a comparação entre a concentração do n-C₁₇ (produto das reações de descarbonização e descarboxilação) e o n-C₁₈ (produto da hidrodessoxigenação). (Huber et al., 2007)

Através da análise composicional da MP, realizada no Capítulo 5.1, aferiu-se que o ácido gordo de menor cadeia identificado em maior quantidade foi o C16:0, pelo que, é esperado que ocorra uma maior formação de hidrocarbonetos com número de átomos de carbono inferior.

Segundo a mesma análise, foi possível também aferir que o principal ácido gordo constituinte da MP é o ácido esteárico (C18:0), seguido do ácido palmítico (C16:0) e do ácido linoleico (C18:2), com concentrações de aproximadamente 75, 13 e 9 % (m/m), respetivamente. Uma vez a concentração de compostos com cadeia carbónica superior a 15 e 17 é elevada, será expetável que através de reações de descarboxilação, descarbonização ou hidrodessoxigenação, sejam formadas quantidades consideráveis

de hidrocarbonetos como o n-pentadecano ($n\text{-C}_{15}$) e o n-heptadecano ($n\text{-C}_{17}$). A presença destes compostos nos biocombustíveis, e também do n-octadecano ($n\text{-C}_{18}$), é bastante relevante na escolha do mesmo como substituto aos combustíveis convencionais, como referido por diversos autores na literatura consultada (Huber et al., 2007; Pinto et al., 2012).

A concentração de compostos como n-heptadecano e o n-octadecano, apresentaram uma diminuição através do incremento da temperatura. Este resultado é coincidente com o obtido por Šimáček et al. (2011), no estudo de hidrogenação de óleo de girassol, no qual obteve uma concentração total destes compostos de 23,7 % (m/m), no ensaio a 380 °C, e de apenas 4,6 (m/m), no ensaio a 400 °C.

No estudo de hidrogenação de óleo de girassol, Huber et al., observaram um máximo na concentração de n-heptadecano e n-octadecano para a temperatura de 350 °C, com valores aproximados de 27 % e de 40 %, respetivamente. Com incremento da temperatura de reação, os autores verificaram que a concentração destes compostos diminui. (Huber et al., 2007)

Na presente dissertação, para a menor temperatura estudada, no ensaio 1, foi obtida uma concentração total destes compostos ($n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{18}$) de cerca de 12 % (v/v), com uma diminuição para 1 % (v/v) no ensaio 3, de maior temperatura.

Como se observa na figura anterior, o n-alcano com maior concentração no ensaio de menor temperatura possui uma cadeia carbónica mais extensa do que o maior ácido gordo presente em maior quantidade na MP, o que sugere que para esta temperatura, as reações de *cracking* não foram tão extensas como para as seguintes. Existe ainda a possibilidade de terem ocorrido reações de recombinação, o que pode justificar o aparecimento de compostos de cadeia carbónica maior do que o identificado inicialmente na MP.

6.2. Estudo do efeito da temperatura na pirólise

Neste estudo pretendeu-se avaliar a influência da variação da temperatura de reação no processo de pirólise, no rendimento e na qualidade dos produtos obtidos. Nos ensaios efetuados para o estudo do subcapítulo anterior, a atmosfera era composta por H_2 – atmosfera reativa. Para o presente estudo o gás que compõe a atmosfera inicial de reação é o N_2 – atmosfera inerte. O estudo dos diferentes processos, ou seja, da utilização de diferentes atmosferas, deve-se essencialmente ao facto do hidrogénio ter um custo elevado em comparação com o azoto, assim como um manuseamento mais complexo. Desta forma, se a diferença de rendimentos entre os estudos, e respetiva ponderação com a qualidade do mesmo, não se demonstrar relevante, o maior custo na utilização do hidrogénio no processo é desnecessária.

Para o presente estudo foram realizados cinco ensaios, dos quais dois foram repetidos. Assim, foram contabilizados apenas os três ensaios relativos às três temperaturas de reação utilizadas, cujos parâmetros reacionais encontram-se na tabela 6.1. Todas as outras condições experimentais mantiveram-se constantes, assim como a massa de MP utilizada, a pressão de pressurização e o tempo de reação.

Na Figura 6.11 é apresentado o perfil de temperatura e pressão no interior do autoclave durante o ensaio 4.

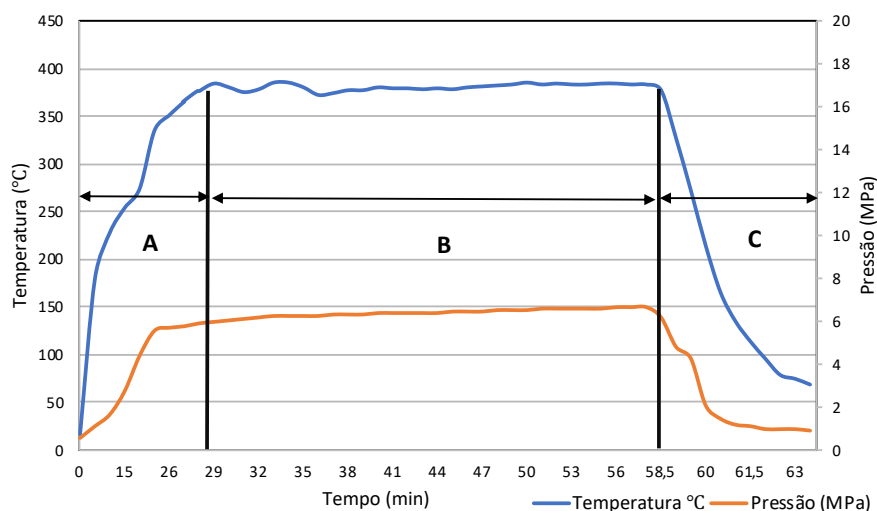


Figura 6.11: Evolução da temperatura e pressão durante a fase de aquecimento (0 a 28 min), o tempo de reação (28 a 58), e o arrefecimento (58 a 65 min) no ensaio 2, ocorrido a 380 °C.

Segundo a observação da figura acima, verifica-se que o aumento da temperatura do autoclave durante a fase de aquecimento (A), é acompanhado por um aumento de pressão no interior do autoclave. Verifica-se também um ligeiro aumento da pressão no decorrer do ensaio (B), assim como uma ligeira variação na temperatura. Estas últimas variações correspondem aos momentos em que a temperatura interior do autoclave excedia aquela que era pretendida para a reação, pelo que o mesmo era retirado do orifício do forno por breves segundos, e colocado novamente. O aumento da pressão interior do autoclave, deve-se como referido no capítulo anterior, à formação de compostos gasosos durante o processo de pirólise.

Nos subcapítulos seguintes, é efetuada análise dos produtos obtidos nos três ensaios considerados para o presente estudo. À semelhança do estudo anterior, é efetuada uma análise da composição química da fase orgânica e da fase gasosa, sendo que também foram calculados os valores de massa volúmica e de poder calorífico superior dos produtos gasosos.

6.2.1. Rendimento mássico dos produtos

Na Figura 6.12, apresentam-se os rendimentos das fases obtidas nos ensaios de pirólise do presente estudo.

Os rendimentos que se obtiveram das diferentes fases, nos ensaios à temperatura de 380°C e 400°C são semelhantes. Nestes ensaios, o rendimento gasoso foi cerca de 3 %(v/v), o rendimento líquido orgânico cerca de 70 %(v/v) e o rendimento aquoso de aproximadamente 27 %(v/v). A maior variação verificada nos rendimentos foi no ensaio à temperatura de 420°C, em que a fase gasosa teve um aumento para 9 %(v/v), que correspondeu a uma diminuição da fase líquida para 54 %(v/v), assim como um aumento do rendimento aquoso, para o valor de 38 %(v/v).

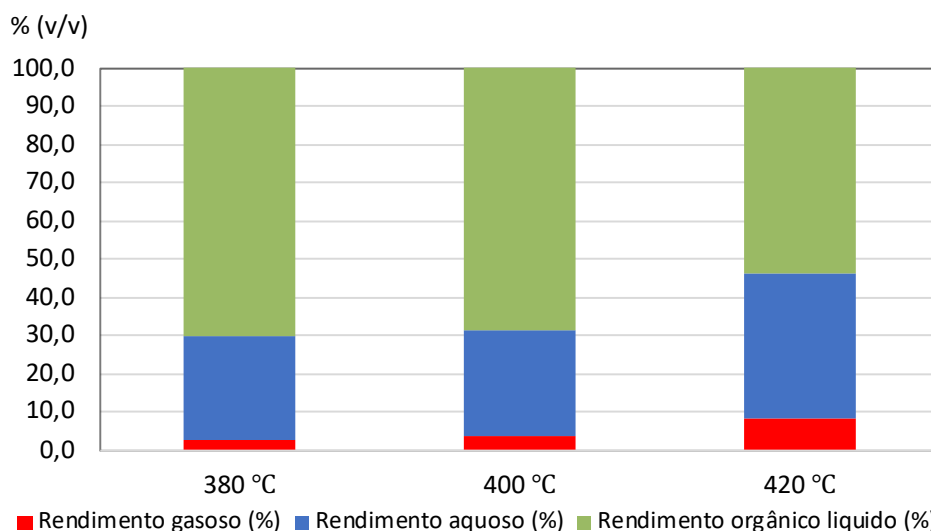


Figura 6.12: Efeito da temperatura no rendimento mássico dos produtos líquidos, aquosos e gasosos obtidos no processo de pirólise. Tempo de reação = 30 min; Pressão = 80 psi (0,55MPa).

No estudo de pirólise de óleo vegetal acidificado, à temperatura de 450°C e para um tempo de reação de 2 horas, Xu et al., obteve valores de 77 % e de 23% para o rendimento orgânico líquido e para o rendimento gasoso, respetivamente. (Xu, et al., 2018)

Os valores obtidos por estes autores são relativamente superiores aos obtidos na presente dissertação, no entanto é de referir que os ensaios realizados para temperaturas e tempos de reação superiores têm um gasto energético superior.

Ngo et al., na pirólise de óleo de soja à temperatura de 420°C, obteve um rendimento líquido e de aproximadamente 20 % (m/m), e um rendimento gasoso de 6 % (m/m). (Ngo et al., 2010)

O incremento da temperatura, de 400°C para 420°C, promoveu as reações de quebra das ligações covalente originais dos compostos da MP, ou seja, favoreceu a quebra de ligações C-C, que originam a formação de hidrocarbonetos de cadeia mais curta, e que podem ser compostos gasosos para condições de pressão e temperatura ambiente. (Pinto, et al., 2012; Bhalerao, et al., 2018)

De acordo com Emori et al., o maior aparecimento de água nos produtos líquidos é um reflexo da extensão da reação de hidrodessoxigenação, na qual ocorre o consumo de hidrogénio, seguido da formação de água como produto da reação. Uma vez o hidrogénio não é um composto presente na atmosfera reacional inicialmente, o aparecimento do mesmo deve-se à ocorrência de reações de desidrogenação, que levam à libertação de hidrogénio para a atmosfera reacional. (Emori, et al., 2016)

6.2.2. Composição fase gasosa

Durante o processo de pirólise dá-se a quebra dos compostos existentes na MP, o que origina a formação de compostos gasosos. Nos ensaios realizados neste estudo foram identificados e quantificados hidrocarbonetos (C_nH_m), dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO). As percentagens volumétricas relativas destes gases, resultantes dos ensaios de pirólise, encontram-se na Figura 6.13.

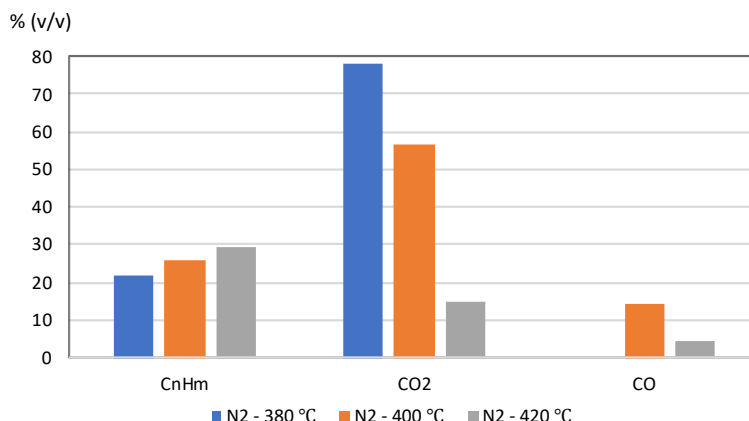


Figura 6.13: Percentagem volumétrica relativa de hidrocarbonetos (CnHm), CO₂ e CO, presentes no gás resultante dos ensaios de pirólise.

Na figura acima, é possível verificar que existe uma maior formação de hidrocarbonetos com o incremento da temperatura de reação. A concentração destes compostos aumentou com a temperatura de reação, passando de 22 % (v/v), no ensaio 5, para 29 % (v/v) no ensaio 7. Quanto à concentração de compostos como o CO₂ e CO, a maior variação verificada foi para o CO₂, com cerca de 78 % (v/v), 56 % (v/v) e 15 % (v/v), para os ensaios 5, 7 e 8, respetivamente. Uma vez que a concentração deste gás é sempre superior ao de CO, em todos os ensaios, prevê-se que as reações de descarboxilação, das quais este gás resulta, tenham sido mais extensas quando comparadas com a descarbonização. (Emori, et al., 2016)

Tal como verificado no processo de hidrogenação, no ensaio de pirólise a 380°C não foi detetada a presença de CO e foi nestas condições experimentais que foi produzida a maior percentagem de CO₂, o que poderá indicar que, a baixas temperaturas, a reação de descarboxilação foi favorecida em detrimento da reação de descarbonização.

Na Figura 6.14, é apresentado a quantificação efetuada dos diversos hidrocarbonetos identificados na fração gasosa recolhida dos ensaios de pirólise.

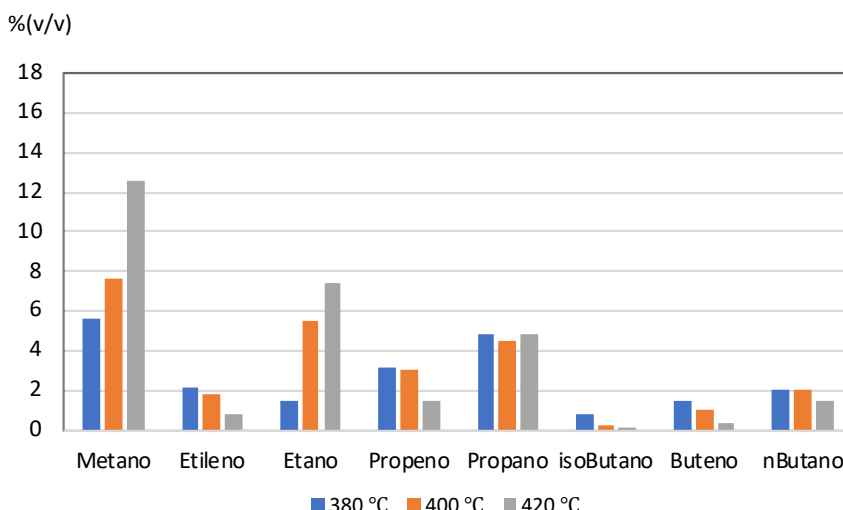


Figura 6.14: Percentagem volumétrica relativa dos hidrocarbonetos presentes no gás resultante dos ensaios de pirólise. Metano - CH₄ ; Etileno – C₂H₄; Etano - C₂H₆; Propeno - C₃H₆; Propano - C₃H₈; isoButano - C₄H₁₀; Buteno - C₄H₈; nButano - C₄H₁₀.

Como se observa segundo na Figura 6.14, a maioria dos compostos gasosos formados durante os ensaios de pirólise são alcanos. A maior formação deste género de compostos, hidrocarbonetos saturados, ao invés de insaturados, indica que a saturação da ligação dupla pode ter ocorrido como principal reação.

Os compostos gasosos com maior concentração na fase gasosa do ensaio de menor temperatura foi o metano e o propano, aproximadamente de 6 % (v/v) e 5 % (v/v) respetivamente. Com a variação de temperatura de reação implementada entre os ensaios do presente estudo, foi possível verificar um aumento na produção de metano, que passou para uma percentagem volumétrica relativa de cerca de 13 % (v/v) na fase gasosa, assim como o etano, que variou de 2 % (v/v) para 8 % (v/v) entre os ensaios 5 e 7.

A formação de compostos como o propano e o butano permaneceu aproximadamente constante entre ensaios, ou com variações não significativas. Para o propano o valor foi cerca de 5 % (v/v), enquanto que para o butano foi de aproximadamente 2 % (v/v).

Contudo, o aumento da temperatura entre ensaios parece ter favorecido a quebra de ligações dos compostos iniciais da MP, o que promoveu a maior formação de produtos gasosos. Na literatura consultada, Pinto, et al., e Costa, sugerem que o aumento da temperatura de reação, promove a quebra das ligações entre carbonos e, conseqüentemente, ocorre uma maior formação de hidrocarbonetos mais leves. (Pinto, et al., 2012; Costa, 2006)

Nos ensaios à temperatura de 400 °C e de 420 °C, foi identificada a presença de hidrogénio (H_2), nas concentrações de 3 % (v/v) e de 52 % (v/v), respetivamente.

Caso os valores de concentração calculados anteriormente contabilizassem a presença do azoto, os valores seriam de 1 % (v/v) e de 11 % (v/v), para as temperaturas de 400 °C e de 420 °C, respetivamente. O aparecimento deste gás como produto do processo de pirólise é concordante com a informação encontrada na literatura, e é expectável que a sua presença como produto se deva a reações de desidrogenação, na qual ocorre a libertação de hidrogénio como produto. (Emori, et al., 2016; Xu et al., 2018)

6.2.2.1. Determinação da massa volúmica da fase gasosa

Segundo a equação 5.5, do capítulo 5, foi possível determinar a massa volúmica da fase gasosa recolhida do interior da autoclave, ou seja, contabilizando o gás da reação, o azoto.

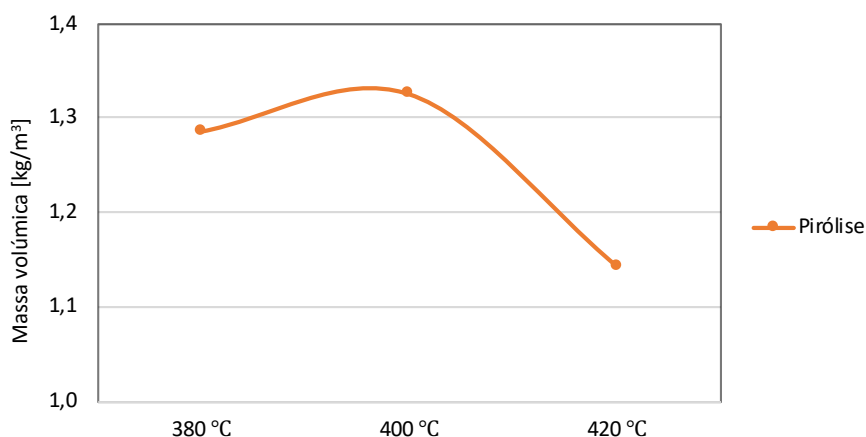


Figura 6.15: Massa volúmica da fase gasosa recolhida dos ensaios de pirólise.
Tempo de reação = 30 min; Pressão = 80 psi (0,55MPa).

Desta forma, na Figura 6.15 apresentam-se os valores de massa volúmica das fases gasosas recolhidas nos ensaios de pirólise.

Uma vez que durante o processo de pirólise são formados diversos compostos gasosos, será expectável que os valores da massa volúmica das diferentes fases gasosas recolhidas sejam diferentes. Como verificado anteriormente, o incremento da temperatura de reação entre ensaios, influenciou a quantidade de hidrocarbonetos formada durante a mesma. Uma vez que o cálculo deste parâmetro foi efetuado contabilizando o gás de reação, e que o valor de massa volúmica correspondente ao primeiro ensaio, de 1,29 (kg/m^3), é aproximado ao valor de massa volúmica do gás de reação, confirma-se o baixo valor do rendimento gasoso associado a este ensaio.

Com o aumento da temperatura de reação entre ensaios, e respetivo incremento na produção de diferentes compostos gasosos, verificou-se uma variação da massa volúmica dos produtos recolhidos para 1,33 (kg/m^3), seguido de uma diminuição deste parâmetro para 1,14 (kg/m^3), no ensaio de maior temperatura.

A maior diminuição deste parâmetro verificou-se entre o ensaio 7 e 8, essencialmente devido à maior produção de hidrogénio neste último ensaio, assim como de outros hidrocarbonetos, o que influenciou a descida acentuada deste parâmetro.

6.2.2.2. Determinação da massa volúmica e PCS do gás

Neste subcapítulo serão apresentados valores de massa volúmica calculados segundo o mesmo método do subcapítulo anterior, no entanto, não foi contabilizada a presença do gás de reação. Desta forma, o parâmetro calculado corresponderá apenas ao gás produzido constituído essencialmente por hidrocarbonetos, CO_2 e CO .

Por forma a compreender o conteúdo energético do gás formado durante a reação de pirólise, foi calculado o PCS do mesmo, e à semelhança do cálculo anterior da massa volúmica, também não foi contabilizada a presença do azoto, o gás de reação.

Na Figura 6.16, são apresentados os valores de massa volúmica relativa e de PCS, relativos ao gás formado durante a reação.

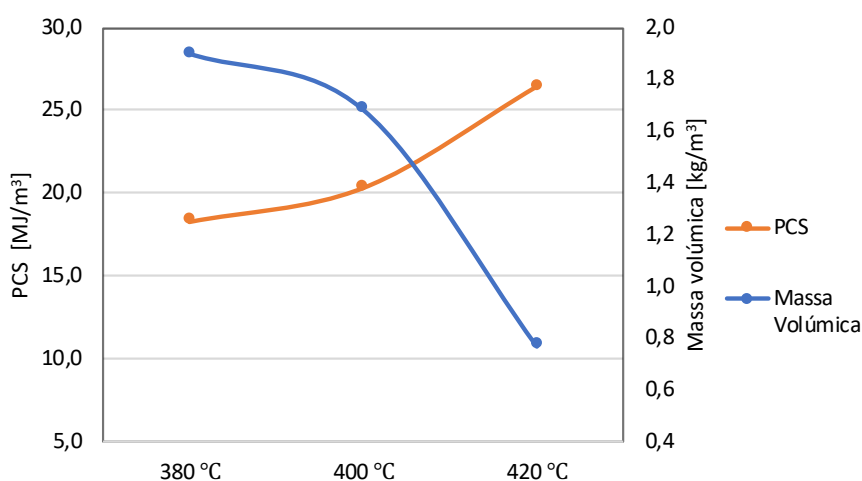


Figura 6.16: Massa volúmica e poder calorífico superior (PCS) dos gases formados durante a reação de pirólise, ou seja, não contabilizando a presença do azoto nos gases recolhidos.

Como se observa pela figura, a diminuição do valor da massa volúmica corresponde a um aumento do poder calorífico superior do gás. Verifica-se também que o valor da massa volúmica, em comparação com o apresentado na Figura 6.15, tem um maior valor para o ensaio 5, de menor temperatura, e um menor valor para o ensaio 7, de maior temperatura. Esta variação deve-se essencialmente ao facto de neste caso o azoto não ser contabilizado para o cálculo. No caso do ensaio 5, o maior valor da massa volúmica é justificado pela formação de compostos gasosos de maior cadeia, ou seja, com maior massa volúmica. Em relação ao ensaio 7, a diminuição deste parâmetro, para além do facto de existir uma maior formação de hidrocarbonetos leves, deve-se essencialmente à formação de hidrogénio, que ao ser um gás com um valor de densidade muito menor em comparação com os restantes, influenciou significativamente o valor de massa volúmica calculado.

O valor de PCS do gás formado durante a reação variou ligeiramente entre o ensaio 5 e 7, entre 18 (MJ/m³) e 20 (MJ/m³). No entanto, a variação verificada entre o ensaio 7 e 8 foi mais acentuada, em que o valor deste parâmetro aumentou para 26 (MJ/m³) no último ensaio.

6.2.3. Curvas de destilação

A destilação da fase orgânica obtida dos ensaios de pirólise foi efetuada segundo o procedimento referido no Capítulo 5. Este processo foi realizado após a decantação da fase líquida retirada do interior do autoclave. Como referido na parte experimental, dos processos de destilação obtiveram-se duas frações líquidas, as quais foram separadas de modo a ser possível identificar e quantificar os compostos nelas existentes através da cromatografia gasosa.

Na Figura 6.17, são apresentadas as quantidades relativas de cada fração separada, em relação ao total a destilar.

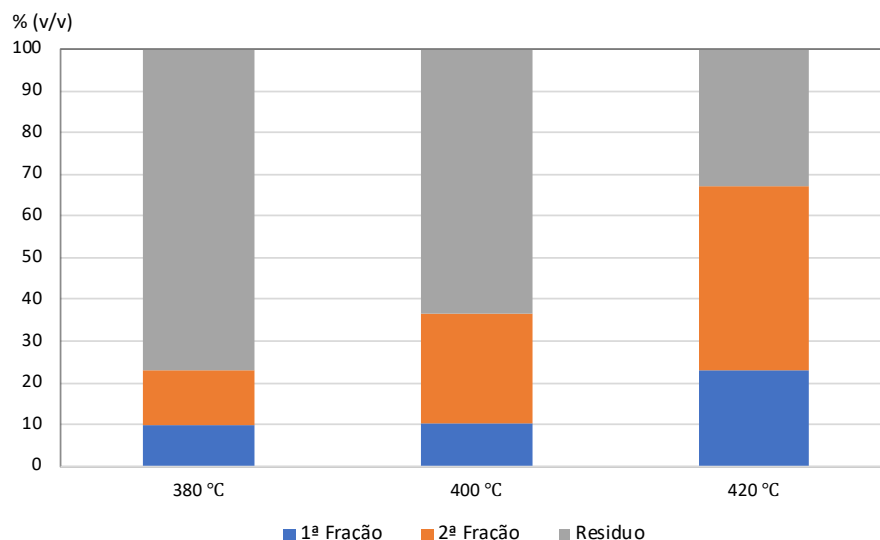


Figura 6.17: Percentagens das frações obtidas através do processo de destilação da fase líquida dos ensaios de pirólise: a 1ª fração destilada, a 2ª fração destilada e o resíduo.

Como se observa na Figura 6.17, o rendimento da 1ª fração destilada permaneceu constante entre o ensaio 5 e 7, com um valor de 10 %(v/v). No ensaio 7, o ensaio de maior temperatura, a percentagem de destilado desta fração aumentou para 23 %(v/v). O facto de a 1ª fração aumentar entre o ensaio 7 e 8, indica que a formação de compostos voláteis de menor dimensão foi favorecida com o incremento da temperatura.

Relativamente à 2^a fração, verifica-se um aumento entre ensaios, sendo que este aumento é mais acentuado entre o ensaio 7 e 8. A percentagem destilada desta fração foi de 13 %(v/v), 26 %(v/v) e 44 %(v/v), para o ensaio 5, 7 e 8 respetivamente. É possível assim afirmar que a variação implementada entre ensaios promoveu as reações de *cracking* e de descarboxilação, decarbonização e hidrodessoxigenação, pois existe um aumento da percentagem das frações destiladas.

De modo a verificar as diferenças entre os processos de destilação efetuados, foi traçado um gráfico, que é apresentado na Figura 6.18, com as curvas de destilação relativas aos ensaios do presente estudo.

Segundo análise da figura será possível aferir o processo de destilação no qual foram destilados maior quantidade de compostos de menor volatilidade.

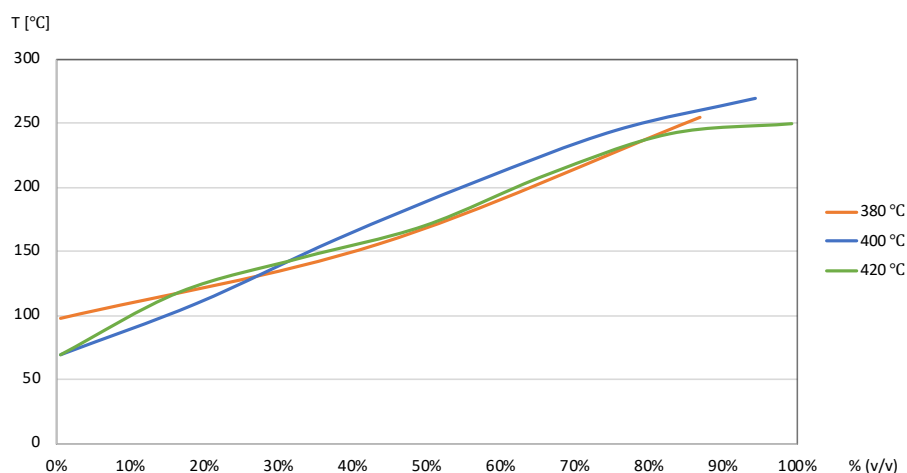


Figura 6.18: Comparação das curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da temperatura no processo de pirólise.

As curvas de destilação das frações orgânicas obtidas dos três ensaios de pirólise foram muito semelhantes entre si. É possível verificar que a destilação se iniciou para uma temperatura mais elevada no caso do ensaio 5, o que é expectável pois é mais provável que esta fração seja constituída por compostos de maior cadeia, ou seja, com pontos de ebulição mais elevados. Durante o restante processo de destilação deste ensaio a curva tem um comportamento semelhante à curva correspondente ao ensaio 7, de maior temperatura.

Quanto aos ensaios 7 e 8, verifica-se que os processos de destilação das frações obtidas tiveram início à mesma temperatura, cerca de 70°C. No entanto, a curva de destilação do ensaio 7 sugere que a quantidade de compostos de maior cadeia é superior do que nos restantes ensaios, pois existe uma maior quantidade de destilado para temperaturas superiores a 150 °C.

6.2.4. Composição fase líquida

A partir das análises por cromatografia gasosa, efetuadas às frações destiladas de cada ensaio, identificaram-se e quantificaram-se compostos aromáticos, alcanos e alcenos nas diferentes frações. Segundo estes dados, foi possível calcular as percentagens relativas de cada composto identificado em cada fração, por forma a obter uma distribuição volúmica relativa dos compostos em relação ao total de destilado. Assim, as concentrações relativas de compostos aromáticos, n-alcanos e n-alcenos, encontram-se na Figura 6.19.

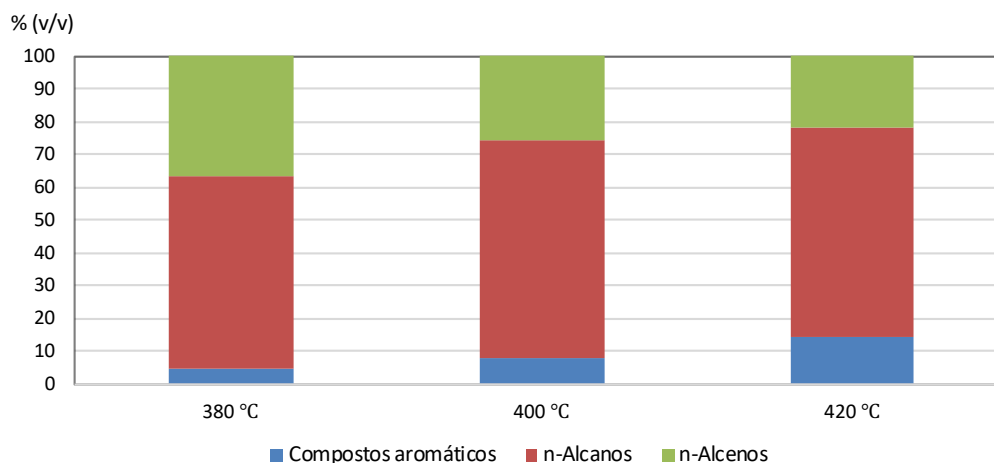


Figura 6.19: Composição volumétrica em compostos aromáticos, em n-alcanos e em n-alcenos, da fase líquida obtida nos processos de pirólise.

A composição das frações variou com o incremento da temperatura, pois verifica-se uma diminuição da percentagem de n-alcenos na composição dos destilados, assim como um aumento da percentagem de compostos aromáticos.

Quanto à percentagem de n-alcanos nas frações destiladas, esta não apresentou variações significativas com a variação imposta entre ensaios.

No ensaio à temperatura de 380 °C, a percentagem de compostos aromáticos foi a menor entre os ensaios, com um valor de 4 %(v/v). Em relação ao n-alcenos, este foi o ensaio para o qual a sua percentagem foi maior, com um valor de 37 %(v/v). Com o incremento da temperatura de reação entre ensaios, a percentagem deste composto diminuiu para 26 %(v/v) e 22%(v/v), no ensaio 7 e 8, respetivamente.

Para o ensaio 7, à temperatura de 420 °C, a percentagem de compostos aromáticos foi a maior entre os ensaios do presente estudo, com um valor de 14 %(v/v).

Como já referido, para a percentagem de n-alcanos não se verificou uma variação significativa, no entanto, para o ensaio 5, o seu valor foi de 59 %(v/v), seguido de um ligeiro aumento para 66 %(v/v) no ensaio 7. Já para o ensaio 8, a presença deste composto diminuiu em 2 %(v/v). O aumento destes compostos, entre o ensaio 5 e 7, através do incremento da temperatura de reação, demonstra que as reações de saturação foram favorecidas, o que é concordante com os resultados encontrados na literatura. No entanto, para o ensaio 8, seria expectável um aumento destes compostos na constituição da fração destilada, pelo mesmo fato anteriormente referido, o que não se verificou.

É assim possível que, com o aumento da temperatura de reação, tenham também sido favorecidas as reações de *cracking* de uma forma extensa, o que provocou a quebra destes alcanos em cadeias menores e mais leves, e que podem ser gases para condições de pressão e temperatura ambiente. Este acontecimento, justificaria a diminuição destes compostos na fração líquida, assim como o aumento do rendimento da fração gasosa e respetiva diminuição do rendimento líquido, como verificado no subcapítulo 6.2.1.

A concentração volúmica relativa das espécies de n-alcanos identificados na fração líquida, são apresentados na Figura 6.20.

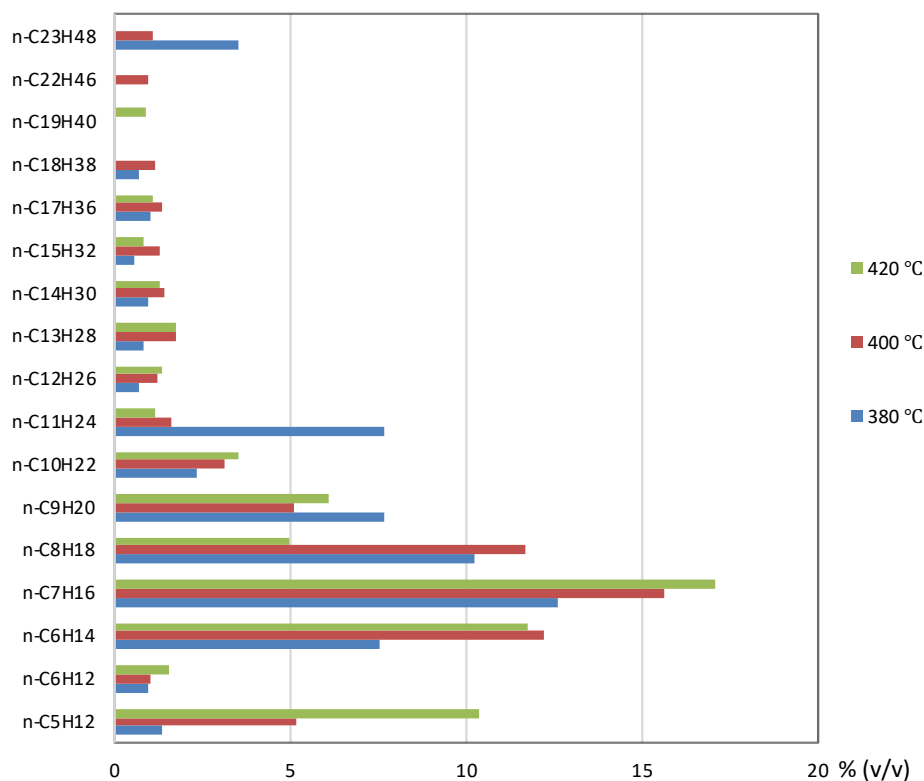


Figura 6.20: Percentagem volumétrica relativa de n-alcanos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da temperatura no processo de pirólise.

De referir que apenas foram identificados espécies de n-alcanos com cadeia de carbono constituída entre os 5 e os 23 átomos.

Como seria esperado, o ensaio para o qual foram identificados a maior concentração de n-alcanos de cadeia extensa foi o de menor temperatura, no qual foram menos favorecidas as reações de *cracking*. Nos ensaios 7 e 8, os compostos presentes em maior quantidade são espécies de n-alcanos de cadeia carbónica menor, ou seja, espécies entre o n-pentano (n-C₅) e o n-decano (n-C₁₀).

A espécie de alcano que apresentou maior rendimento, para todos os ensaios do presente estudo, foi o n-heptano (n-C₇), com cerca de 13 %(v/v), 16 %(v/v) e 17%(v/v), para os ensaios 5, 7 e 8, respetivamente.

Através da variação da temperatura de reação imposta no processo de pirólise, é possível verificar que a percentagem de compostos de cadeia longa diminui entre ensaios, como observa na figura, através do aumento de compostos entre o n-pentano e o n-heptano. Este fato justifica-se através do favorecimento das reações de *cracking* pelo aumento da temperatura.

As espécies de alcanos que diminuíram mais acentuadamente foram o n-octano (n-C₈), entre o ensaio 7 e 8, com uma diminuição de 12 %(v/v) para 5 %(v/v), e o n-undecano (n-C₁₁) entre o ensaio 5 e 7, com uma diminuição de 8 %(v/v) para 2 %(v/v).

Uma vez que a quantidade de alcanos de cadeia maior diminuiu com o aumento da temperatura, é expectável que estas diminuições correspondam a um aumento de alcanos de cadeia menor. As diminuições anteriormente referidas, corresponderam a um aumento de alcanos como o n-pentano, o n-hexano e o n-heptano, que como se verifica pela figura anterior, as suas concentrações aumentaram entre o ensaio 7 e 8. Este aumento da concentração de alcanos de menor cadeia é concordante com a informação encontrada na literatura, em que o incremento da temperatura favorece a extensão das reações de *cracking*. (Costa, 2006; Emori et al, 2016; Xu et al, 2018)

6.3. Estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional

Neste último subcapítulo, pretende-se efetuar uma comparação entre os ensaios à mesma temperatura de reação, relativos aos dois estudos realizados para atmosferas reacionais distintas. Desta forma, a análise e discussão de resultados realizada nesta secção seguirá a mesma estrutura dos subcapítulos anteriores.

6.3.1. Rendimento mássico dos produtos

Na Figura 6.21, são apresentados por ordem crescente do valor da temperatura de reação, os dados referentes aos ensaios de hidrogenação e de pirólise.

Por observação dos rendimentos referentes aos ensaios 1 e 5, realizados à temperatura de 380 °C, aquele que possui maior valor é o rendimento líquido, no ensaio de pirólise. Neste ensaio, foi calculado o menor valor de rendimento gasoso. De referir que, para o ensaio de pirólise ocorrido à menor temperatura, foi atingido o maior rendimento orgânico líquido com cerca de 70 % (m/m), e respetivamente o menor rendimento gasoso com aproximadamente 3 % (m/m), de entre todos os ensaios realizados para os estudos da presente dissertação. No caso do processo de hidrogenação para esta temperatura, o rendimento aquoso foi superior ao calculado para o processo de pirólise nas mesmas condições.

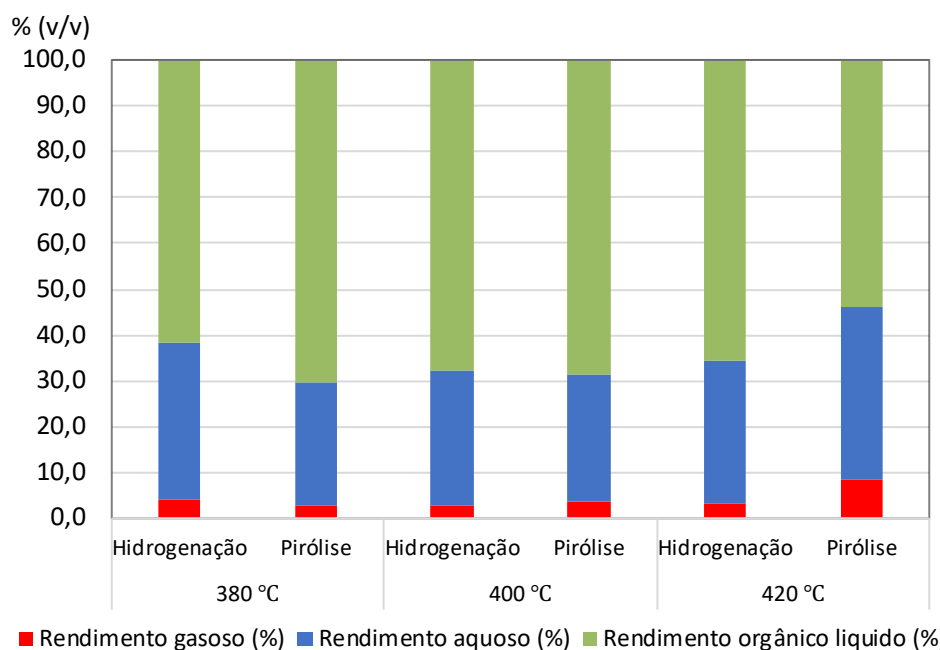


Figura 6.21: Rendimento mássico dos produtos líquidos, aquosos e gasosos obtidos a partir dos processos de hidrogenação e de pirólise realizados a 380, 400 e 420°C. Tempo de reação = 30 min; Pressão = 80 psi (0,55MPa).

Para a temperatura de 400°C, os valores de rendimentos calculados para os ensaios foram muito semelhantes, com valores de 68 % (m/m), 29 % (m/m) e 3 % (m/m) para o rendimento líquido, aquoso e gasoso, respetivamente.

Em concordância com o observado por Emori et al., em que no estudo de hidrogenação e de pirólise de óleo de soja observaram que o rendimento da fase gasosa no processo de pirólise era cerca do dobro do alcançado na hidrogenação, também na presente dissertação foi verificado esse acontecimento, no ensaio de temperatura mais elevada (420 °C). O rendimento gasoso do processo de pirólise, tem um valor de aproximadamente 8,5 % (v/v), sendo cerca do dobro do obtido através da reação de hidrogenação, cerca de 3,6 % (v/v). Segundo os autores, no processo de hidrogenação foram sempre alcançados rendimentos aquosos superiores aos obtidos no processo de pirólise. (Emori et al, 2016)

No entanto verifica-se que, o referido anteriormente, apenas acontece para os ensaios 1 e 2, não sendo verdade para o ensaio 3.

6.3.2. Composição fase gasosa

Na Figura 6.22 apresenta-se a percentagem volumétrica relativa de compostos como o CO₂, o CO e hidrocarbonetos, resultantes das reações de hidrogenação e de pirólise.

Os dados encontram-se organizados por temperatura de reação, de forma a realizar uma comparação entre os compostos identificados para as mesmas condições, mas com atmosferas distintas.

A alteração da atmosfera reacional de reativa para inerte, favoreceu a formação de CO₂ nos ensaios à temperatura de 380 °C e 400 °C, como se observa na figura abaixo, pelo aumento deste composto em relação ao obtido nos ensaios de hidrogenação para a mesma temperatura.

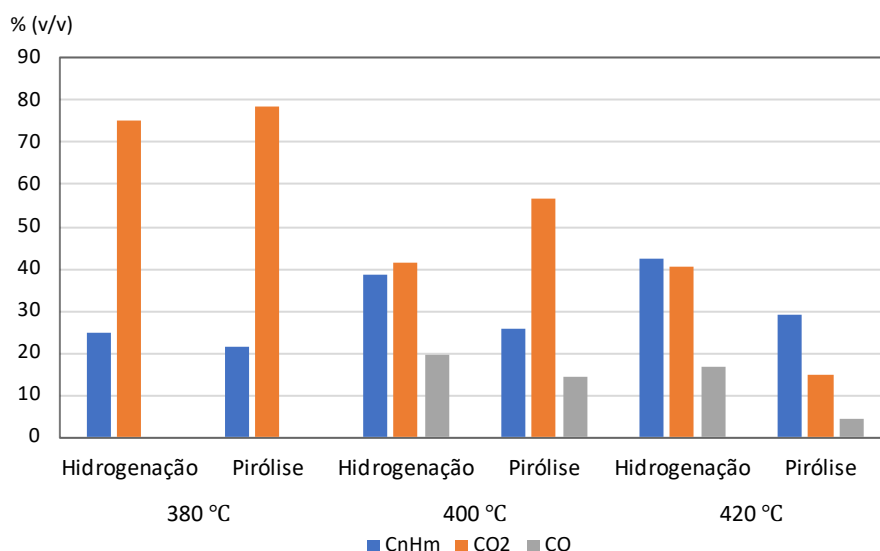


Figura 6.22: Efeito da alteração da atmosfera reacional na percentagem volumétrica relativa de hidrocarbonetos (C_nH_m), CO₂ e CO, presentes no gás resultante dos ensaios de hidrogenação e de pirólise.

Quanto à composição do gás resultante em hidrocarbonetos (C_nH_m), a alteração da atmosfera reacional fez com que esta diminuísse, como se observa nos diferentes ensaios. A maior formação destes compostos verificou-se à temperatura de 420 °C para a qual no ensaio de hidrogenação se obteve uma concentração de 43 % (v/v) e no ensaio de pirólise apenas uma concentração de 30 % (v/v). Emori et al., no estudo de comparação entre a hidrogenação e a pirólise de óleo de soja, obteve um rendimento de hidrocarbonetos (C₁-C₄) de 39 % (m/m) no caso da hidrogenação, e de 57 % (m/m) no caso da pirólise.

Apesar do verificado na presente dissertação, em que a maior formação de hidrocarbonetos ocorre para os ensaios de hidrogenação, considera-se que os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza que os obtidos no estudo de Emori et al., no qual também se avaliou o efeito da alteração de atmosfera reacional na produção de hidrocarbonetos a partir de óleo de soja . (Emori et al, 2016)

Em relação ao gás CO, é possível verificar que para os ensaios de menor temperatura a sua presença não foi detetada. No entanto, segundo a bibliografia consultada, seria expectável que a sua concentração aumentasse com o incremento da temperatura, pois são favorecidas as reações de descarbonização, o que não aconteceu nos restantes ensaios, pois ocorre uma ligeira diminuição deste composto. Para além do incremento da temperatura, a alteração de atmosfera reacional para inerte, também provocou uma ligeira diminuição da concentração de CO nos gases recolhidos.

Desta forma, é possível aferir que a partir do processo de hidrogenação se favoreceu uma maior formação de hidrocarbonetos na fase gasosa. No entanto, para o processo de pirólise, a concentração de CO₂ nos gases recolhidos foi ligeiramente superior quando comparado com a hidrogenação, à exceção do ensaio de maior temperatura. Esta tendência pode indicar que para o processo de pirólise as reações de descarboxilação são mais extensas, o que implica esta maior formação de CO₂ e de compostos aromáticos e/ou de iso-parafinas.

Na Figura 6.23 são apresentadas as percentagens volumétricas relativas dos compostos identificados na fração gasosa. Os dados apresentados encontram-se organizados por ordem crescente da temperatura, de modo a efetuar uma comparação quantitativa entre os compostos obtidos segundo os dois processos estudados.

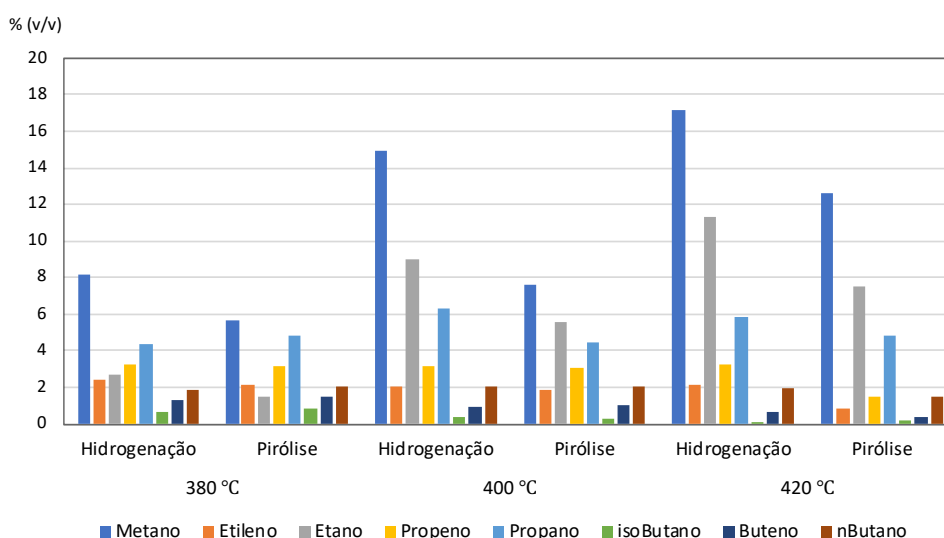


Figura 6.23: Comparação entre a percentagem volumétrica relativa dos hidrocarbonetos presentes no gás resultante dos ensaios de hidrogenação e de pirólise. Metano - CH₄; Etileno - C₂H₄; Etano - C₂H₆; Propeno - C₃H₆; Propano - C₃H₈; isoButano - C₄H₁₀; Buteno - C₄H₈; nButano - C₄H₁₀.

De entre os compostos identificados nas frações recolhidas dos diferentes ensaios, aqueles que apresentaram maior concentração volumétrica relativa são os alcanos, como o metano, o etano e o propano. Como se verifica, a concentração destes alcanos foi superior nos ensaios de hidrogenação, o que indica que a utilização de uma atmosfera reativa promove uma maior formação de alcanos.

A maior variação da formação de metano entre processos, dá-se no ensaio à temperatura de 400 °C, na qual se obteve 15 % (v/v) na hidrogenação, e apenas 8 % (v/v) na pirólise.

Quanto ao etano, a maior formação deste gás ocorreu no processo de hidrogenação para maior temperatura estudada, onde atingiu uma concentração de 11 % (v/v), enquanto para a mesmas condições no processo de pirólise, foi identificada uma concentração de 6 % (v/v) deste gás.

No geral, a temperatura de 420 °C foi a que mais favoreceu os processos de hidrogenação e de pirólise, pois foi para esta temperatura que se obteve maiores quantidades de hidrocarbonetos gasosos, e foi retirado maior quantidade de compostos oxigenados da MP.

Os compostos identificados em menor concentração relativa para os diferentes ensaios foram o isobutano e o buteno, que não ultrapassaram valores de 2 % (v/v). As concentrações destes compostos diminuiram ligeiramente com o incremento da temperatura de reação, e apresentam valores sempre semelhantes entre processos distintos.

Nos ensaios de pirólise para a temperatura de 400°C e de 420°C, foi identificada a presença de hidrogénio (H₂), nas concentrações volumétricas de 3 % (v/v) e de 52 % (v/v), respetivamente. De referir que o cálculo destas concentrações não teve em conta a presença do gás de reação (azoto). O aparecimento deste gás como produto do processo de pirólise é concordante com o encontrado na literatura. Dandik et al., no estudo de pirólise de óleo de girassol à temperatura de 420°C, identificaram a presença de hidrogénio (H₂) no cromatograma realizado, com um valor de 32 % na área do cromatograma obtido. (Dandik et al., 1998)

No estudo realizado por Emori et al., verificou-se que a utilização de uma atmosfera inerte (azoto) proporciona a formação de hidrogénio livre nos produtos gasosos. (Emori et al., 2016)

Caso os valores da concentração calculados anteriormente contabilizem a presença do azoto, para as temperaturas de 400 °C e de 420 °C, os valores passariam a ser de 1 % (v/v) e de 11 % (v/v), respetivamente.

A presença deste gás provoca uma diminuição acentuada do valor da massa volúmica total do gás recolhido, assim como um aumento significativo do seu poder calorífico superior, como se observará no subcapítulo seguinte.

6.3.2.1. Determinação da massa volúmica e PCS do gás

Na Figura 6.24, são apresentados os valores de massa volúmica, e de poder calorífico superior, obtidos para os dois estudos efetuados.

Como é possível verificar, o PCS do gás obtido da reação de hidrogenação é superior ao da pirólise. No ensaio de menor temperatura, a diferença entre o valor de PCS dos gases obtidas nos diferentes estudos não é significativa. Já no ensaio à temperatura de 400 °C a diferença entres os valores de PCS é bastante maior, com uma diferença de 7 (MJ/m³). O valor de massa volúmica do gás obtido no processo de hidrogenação, é ligeiramente inferior no ensaio de menor temperatura, e apresenta uma diminuição para o ensaio seguinte, continuando ainda a ser inferior quando comparado com o obtido na pirólise, mas com uma diferença mais acentuada.

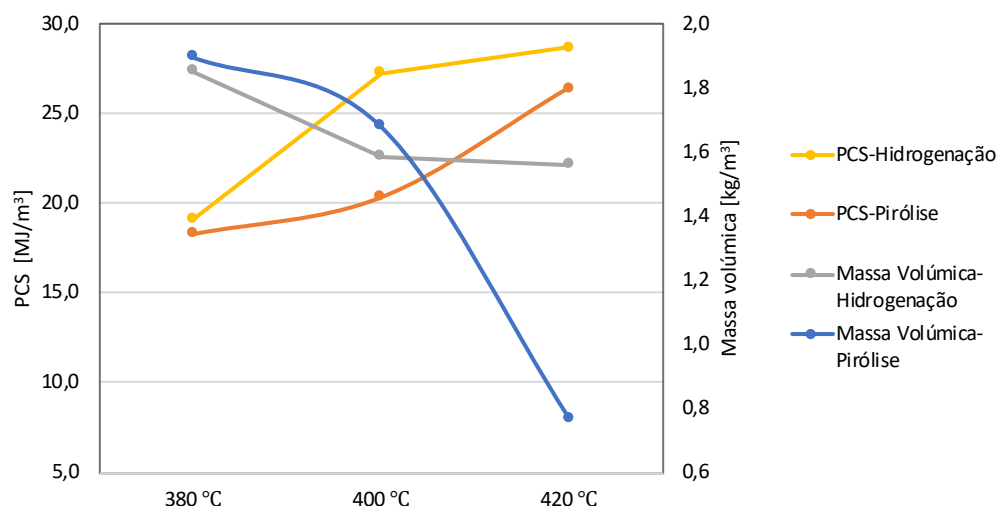


Figura 6.24: Variação dos valores de massa volumétrica e de poder calorífico superior (PCS) relativos aos gases formados durante a reação de hidrogenação ou de pirólise, ou seja, não contabilizando a presença dos gases de reação (hidrogénio ou azoto) nos gases recolhidos.

No entanto, devido á formação de H_2 no processo de pirólise, como referido no subcapítulo anterior, o valor de massa volumétrica do gás obtido deste processo torna-se bastante menor, o que provocou assim o incremento do valor de PCS, que, apesar de inferior ao obtido na hidrogenação, apresentou um aumento significativo em relação ao ensaio anterior.

6.3.3. Curvas de destilação

Neste subcapítulo, é realizada uma comparação entre o processo de destilação realizado para os dois estudos. Na Figura 6.25 são apresentadas as concentrações relativas das frações obtidas na destilação. Os dados encontram-se organizados por ordem crescente de temperatura de reação, e agrupados por tipo de processo.

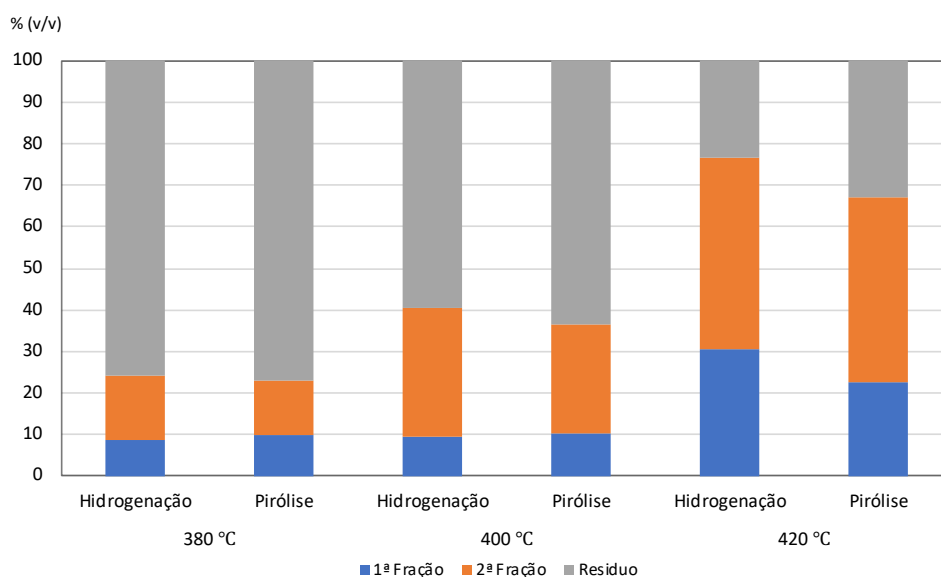


Figura 6.25: Comparação entre as percentagens volumétricas das frações obtidas através da destilação da fase líquida dos ensaios de hidrogenação e de pirólise: 1ª fração destilada, 2ª fração destilada e resíduo.

Como se verifica, a quantidade relativa destilada da 1ª fração mantêm-se semelhante entre os ensaios à temperatura de reação de 380 °C e 400 °C. Para estas mesmas temperaturas, a quantidade relativa destilada da 2ª fração é sempre superior no caso do processo de hidrogenação.

Para o ensaio de maior temperatura de reação, verificou-se um acentuado aumento nas quantidades relativas destiladas de cada uma das frações, para ambos os estudos. No entanto, o processo para o qual se atingiu maior quantidade destilada foi a hidrogenação, com uma diferença de 7 % (v/v) na 1ª fração, e de 2 % (v/v) na 2ª fração, quando comparado com a pirólise. Da mesma forma que, segundo a menor quantidade de resíduo resultante do processo de destilação na hidrogenação, também se poderia aferir que foi para este processo que se obteve maior quantidade destilada.

Como afirmado por Emori et al., o azoto possui uma capacidade superior para a realização do *cracking* dos compostos, o que se reflete numa maior proporção da 1ª fração destilada em relação à 2ª fração. (Emori et al, 2016)

Esta tendência foi apenas verificada entre os ensaios ocorrido a menor temperatura. Para o ensaio de maior temperatura, apesar das diferenças verificadas na figura anterior não serem muito acentuadas, foram obtidas maiores quantidades de destilado, no entanto, o rendimento gasoso foi superior para o processo de pirólise.

De modo a facilitar a comparação entre as curvas de destilação, foram realizados três gráficos, correspondentes a cada uma das temperaturas de reação utilizadas no processo de hidrogenação e de pirólise.

Nas Figuras 6.26, 6.27 e 6.28, são representadas as curvas de destilação de combustíveis convencionais, como a gasolina e o gasóleo, de modo a aferir a existência de alguma semelhança entre as mesmas e as curvas obtidas para cada temperatura de reação.

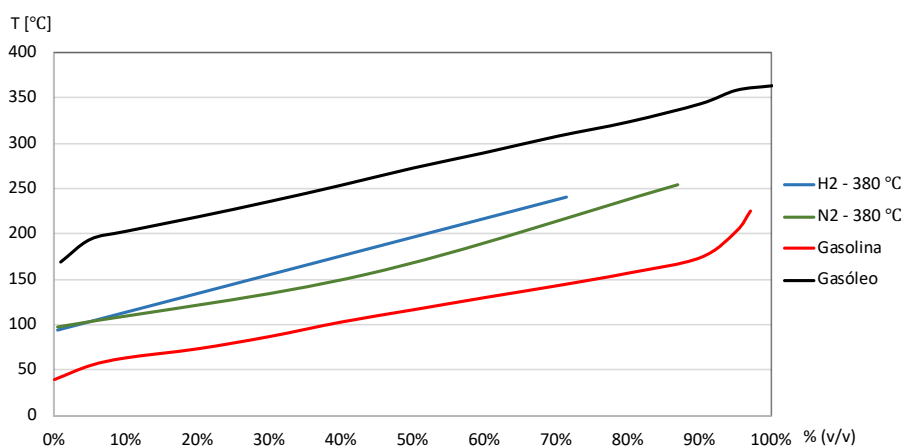


Figura 6.26: Comparação entre as curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional, à temperatura de 380°C, com as curvas de destilação de combustíveis convencionais (derivados de petróleo) como a gasolina e o gasóleo.

Como se observa na figura acima, o ensaio que promoveu maior quantidade de destilado foi a pirólise, tanto da 1ª fração, até à temperatura de 150 °C, como até ao fim do processo de destilação, à temperatura de 270 °C. Para esta temperatura de reação, as curvas de destilação obtidas nos diferentes estudos, não revelaram semelhanças quando comparadas com as curvas de destilação dos combustíveis convencionais.

Para os ensaios realizados à temperatura de 400 °C, Figura 6.27 as curvas de destilação obtidas foram bastante semelhantes. No entanto, o ensaio de pirólise apresentou uma maior quantidade de destilado para temperaturas até aos 220 °C, o que indica que o destilado contém maior quantidade de composto leves, com menor ponto de ebulição.

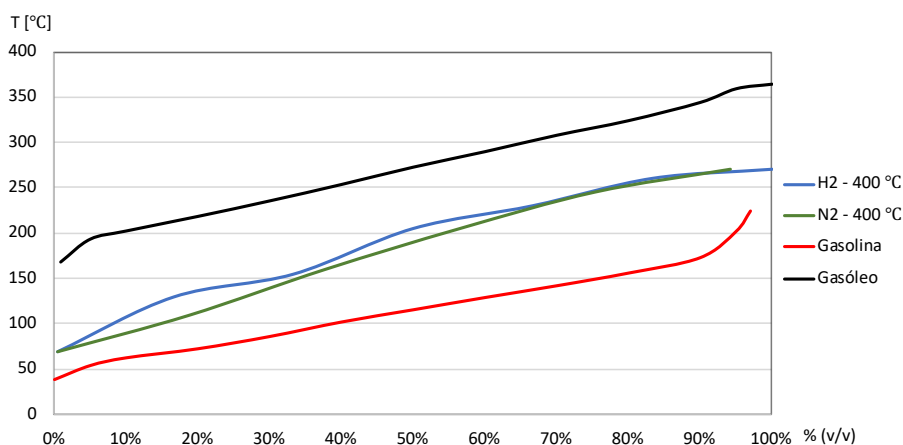


Figura 6.27: Comparação entre as curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional, à temperatura de 400°C, com as curvas de destilação de combustíveis convencionais (derivados de petróleo) como a gasolina e o gasóleo.

Para esta temperatura de reação, a curva de destilação relativa ao ensaio de pirólise é a que apresenta maior semelhança com a curva da gasolina. De referir que foi obtida uma percentagem ligeiramente superior de destilado do processo de hidrogenação.

Para os ensaios de temperatura mais elevada, na Figura 6.28, as quantidades totais de destilado foram de 100 % (v/v), o que indica que a totalidade do produto orgânico obtido dos ensaios de pirólise e de hidrogenação foi destilado, e é constituído por compostos com ponto de ebulição inferiores a 270 °C.

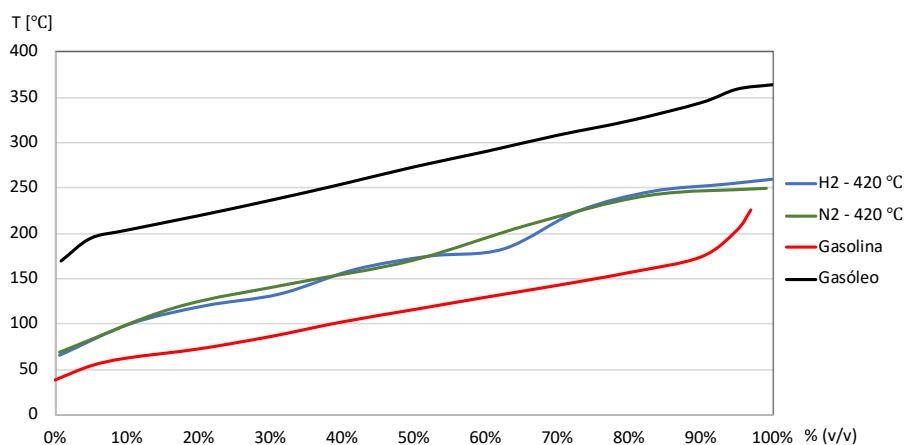


Figura 6.28: Comparação entre as curvas de destilação dos produtos líquidos obtidos no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional, à temperatura de 420°C, com as curvas de destilação de combustíveis convencionais (derivados de petróleo) como a gasolina e o gasóleo.

As curvas de destilação do produto orgânico obtidas em ambos os ensaios, para a temperatura de 420 °C, são ligeiramente semelhantes à curva de destilação da gasolina, uma vez que iniciam o processo

de destilação a temperaturas aproximadas, cerca de 50 °C, e, até à obtenção de 50 % (v/v) do destilado, as curvas têm um comportamento linear, apesar de ocorrerem para temperaturas superiores.

Uma vez que para esta temperatura foram alcançadas as maiores quantidades de destilado, e sendo que o mesmo contém maior quantidade de compostos mais leves, é possível afirmar que os parâmetros experimentais destes ensaios, são os que mais favoreceram as condições de reação dos processos estudados na presente dissertação.

6.3.4. Composição fase líquida

Nesta secção é efetuada uma análise da composição da fase líquida. Inicialmente, são apresentados os dois cromatogramas, obtidos pela análise por GC/MS referentes aos ensaios de hidrogenação e de pirólise realizados para a temperatura de reação de 420°C. Nestes cromatogramas são identificados os picos correspondentes aos alcanos, e alguns ácidos gordos, identificados na 1ª e 2ª fração dos destilados.

No cromatograma referente ao ensaio de pirólise, Figura 6.29, foi identificada a presença de ácidos gordos inicialmente identificados na análise da MP utilizada. Apesar destes ácidos também terem sido identificados no cromatograma referente ao ensaio de hidrogenação, Figura 6.30, verifica-se que a área ocupada pelos mesmos é superior no caso da hidrogenação, ou seja, a concentração dos mesmos no destilado é maior, o que indica que a conversão dos compostos da MP em hidrocarbonetos foi superior no caso da pirólise. No entanto, e provavelmente devido à presença abundante de hidrogénio no processo de hidrogenação, as reações de saturação foram favorecidas e as reações de *cracking*, apesar de ocorrerem em maior quantidade, são menos intensas, o que leva à formação de compostos de cadeia maior. No caso da pirólise, verifica-se que a área ocupada pelos picos referentes aos alcanos de menor cadeia, nomeadamente o heptano, é superior.

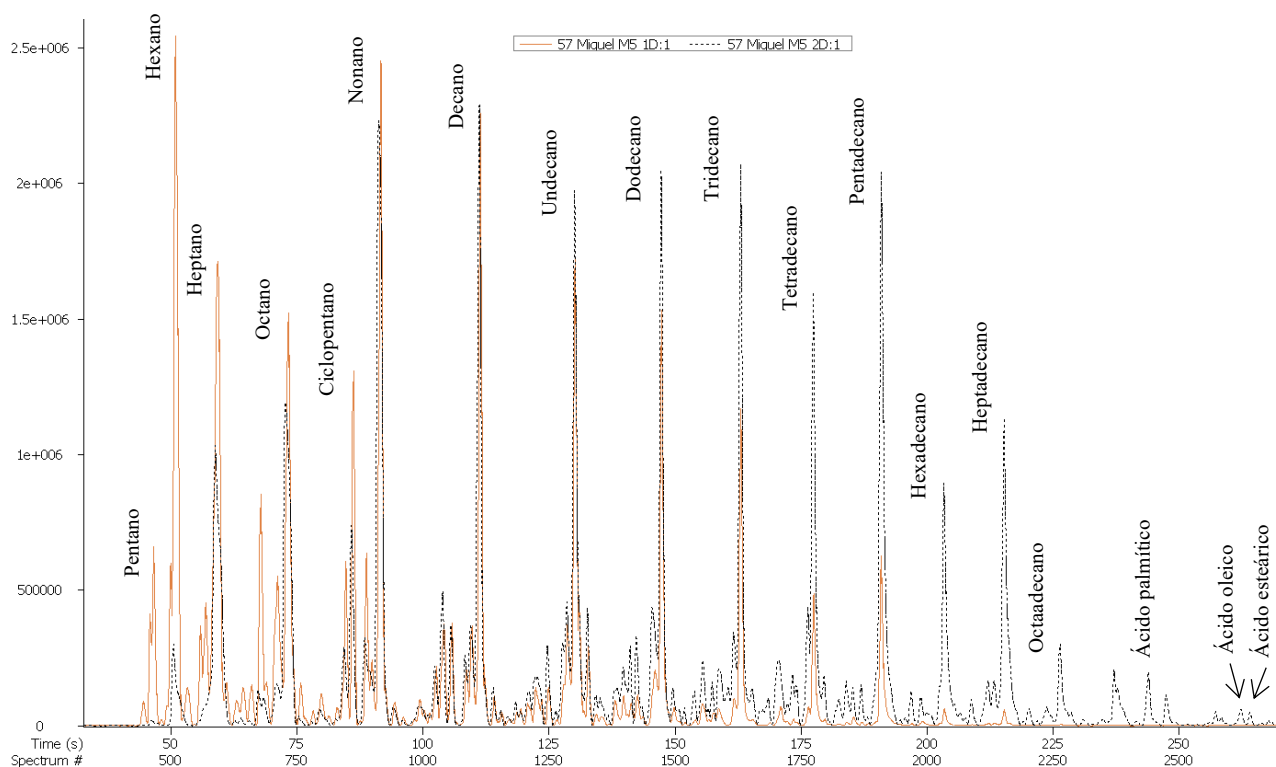


Figura 6.29: Cromatograma com a identificação dos alcanos presentes no destilado obtido no ensaio de pirólise à temperatura de 420°C, através cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS), com o espectro de massa 57 (específico dos alcanos).

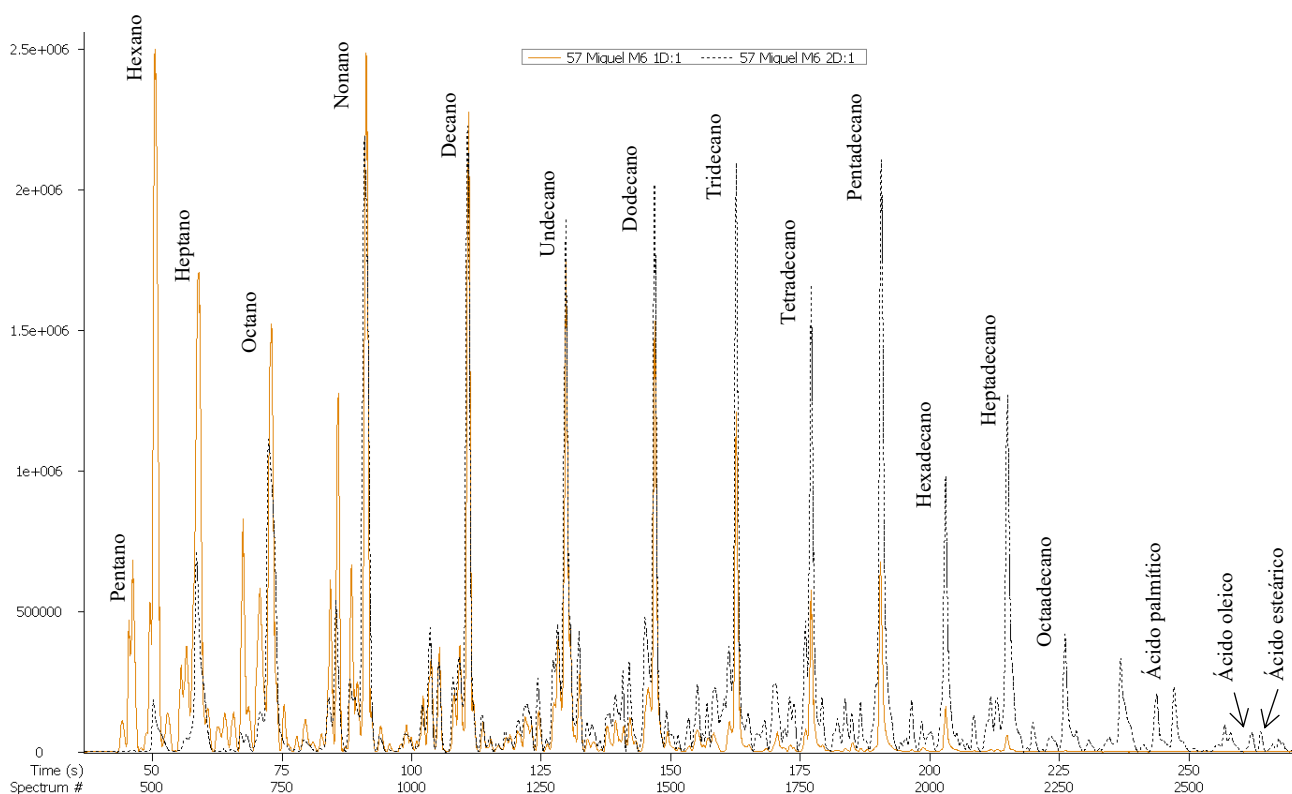


Figura 6.30: Cromatograma com a identificação dos alcanos presentes no destilado obtido no ensaio de hidrogenação à temperatura de 420°C, através cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS), com o espectro de massa 57 (específico dos alcanos).

Na análise cromatográfica das frações destiladas em cada ensaio, foram identificados três grupos de hidrocarbonetos: alcanos, alcenos e compostos aromáticos. Na Figura 6.31 encontra-se representada a composição volumétrica relativa dos três grupos de compostos identificados, obtida por GC-FID.

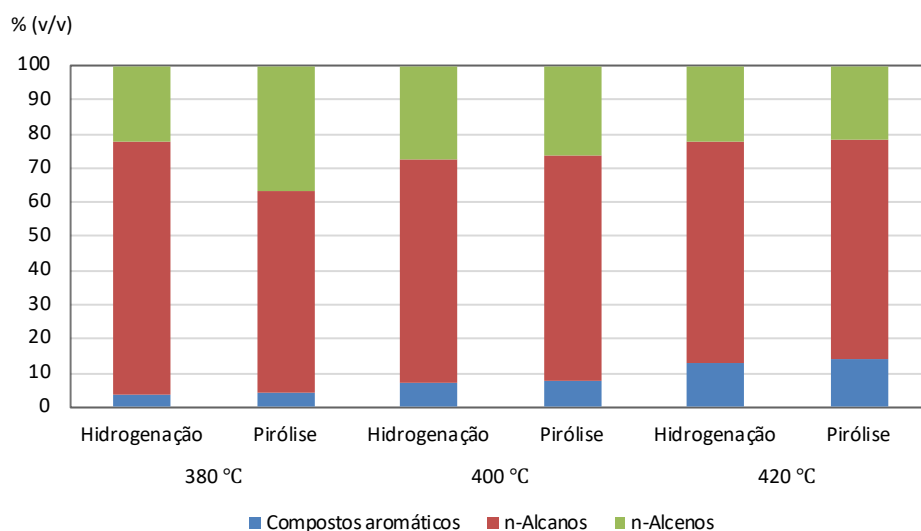


Figura 6.31: Efeito da alteração da atmosfera reacional na composição volumétrica em compostos aromáticos, n-alcanos e n-alcenos, da fase líquida obtida nos processos de hidrogenação e de pirólise.

Como se verifica na figura, o ensaio em que se formou menor quantidade de n-alcanos foi o de pirólise, realizado à temperatura de 380 °C, com um valor de 59 % (v/v). No entanto, foi para esta mesma temperatura que se formou uma maior quantidade deste composto, mas através do processo de hidrogenação, atingindo um valor de 74 % (v/v).

Segundo Emori et al., o uso de hidrogénio como gás de reação faz com que o mesmo reaja com o oxigénio das moléculas e provoca a hidrogenação dos átomos de carbono, o que leva à formação de água e evita a quebra da ligação simples (C-C) do ácido carboxílico, o que permite de forma geral, o aumento médio da dimensão dos hidrocarbonetos, de 8 carbonos para 10. (Emori et al, 2016)

No caso do processo de hidrogenação, o incremento da temperatura levou a uma diminuição da percentagem de n-alcanos, para valores de 66 % (v/v) a 400 °C e de 65 % (v/v) a 420 °C. Esta tendência é contrária ao encontrado na literatura, em que foi verificado que o aumento da temperatura promove as reações de descarboxilação, descarbonização e hidredesoxigenação, através das quais são formados hidrocarbonetos parafínicos (alcanos). No entanto e como já referido, existe a possibilidade de ocorrerem reações de recombinação, em que os compostos existentes na mistura de hidrocarbonetos sofrem reações de recombinação, de ciclização ou de ramificação.

Quanto à composição do destilado em n-alcenos, a maior percentagem identificada foi para o ensaio de pirólise à menor temperatura de reação, com um valor de 36 % (v/v). Para a mesma temperatura, no ensaio de hidrogenação foi identificada uma percentagem de 22 % (v/v). Para os ensaios seguintes, à temperatura de 400 °C, verificou-se uma diminuição na formação destes compostos no processo de pirólise, para um valor de 26 % (v/v), e um ligeiro aumento no processo de hidrogenação, para valores de 28 % (v/v).

Nos ensaios realizados a temperatura mais elevada, as concentrações obtidas dos diferentes grupos de hidrocarbonetos identificados são bastante semelhantes, como um valor de aproximadamente 64 % (v/v) de n-alcanos, e 22 % (v/v) de n-alcenos e 14 % (v/v) de compostos aromáticos.

Relativamente à composição dos destilados em compostos aromáticos, as percentagens identificadas foram bastante semelhantes entre processos ao longo do incremento da temperatura, apresentando um ligeiro aumento entre os valores de 4 % (v/v), 7% (v/v) e 14 % (v/v).

Nas Figura 6.32, 6.33 e 6.34 são apresentadas as concentrações das espécies de n-alcanos presentes na fração destilada de cada ensaio. Em cada figura é apresentada a concentração referente aos ensaios de hidrogenação e de pirólise realizados para a mesma temperatura de reação.

Por análise da Figura 6.32, verifica-se que a maior concentração de alcanos a esta temperatura ocorre para o n-tricosano (n-C₂₃), no processo de hidrogenação, com um valor de 15 % (v/v), e o n-pentano (n-C₅) no processo de pirólise, com uma concentração de 13% (v/v).

Uma vez que presença de ácidos gordos de cadeia superior a n-C₂₂ na MP foi bastante reduzida, a presença de compostos como o n-tricosano (n-C₂₃) nos produtos líquidos sugere que ocorreram reações de ciclização durante a reação, nas quais se formaram compostos de maior cadeia através da junção de hidrocarbonetos de cadeia menor.

É possível também verificar que, para o processo de hidrogenação, a maioria das espécies de n-alcanos identificados encontram-se entre o n-octano (n-C₈) e o n-nonadecano (n-C₁₉), enquanto para o processo de pirólise, a maior percentagem de n-alcanos formados dá-se entre o n-pentano (n-C₅) e o n-undecano (n-C₁₁). A razão pela qual se obteve menor conversão de n-alcanos de menor cadeia carbónica,

deve-se ao fato de a esta temperatura, as reações de *cracking* não terem sido suficientemente extensas, e as reações de descarboxilação e de descarbonização terem sido favorecidas, o que origina compostos como n-C₁₅ e o n-C₁₇.

No caso do processo de pirólise, as reações de *cracking* foram mais extensas, pois verifica-se uma maior conversão dos ácidos-gordos de cadeia longa, presente na MP inicial, em alcanos mais leves e de cadeia carbónica mais curta.

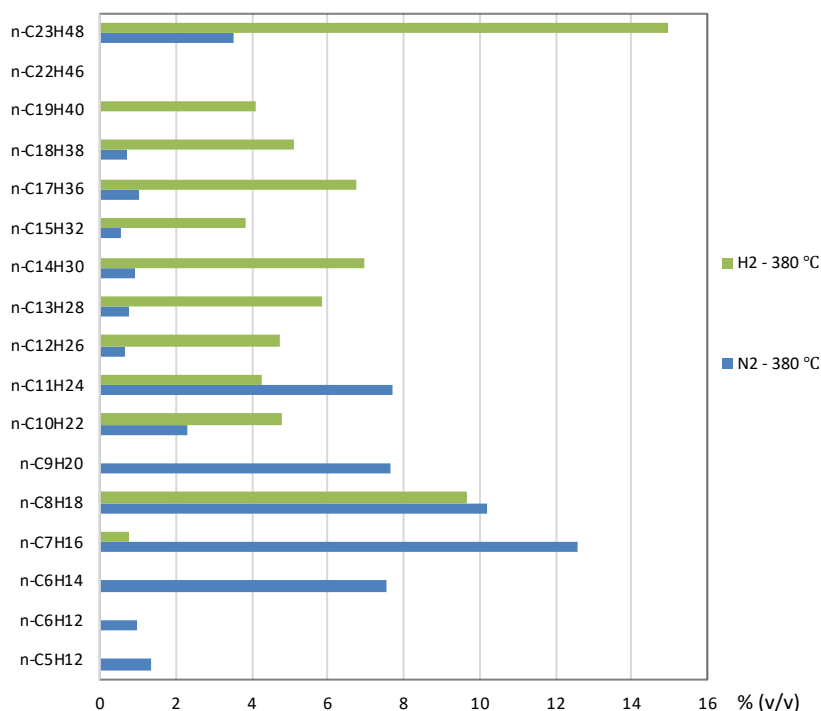


Figura 6.32: Percentagem volumétrica relativa de n-alcanos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional nos ensaios realizados à temperatura de 380°C.

Desta forma, e no que se refere à qualidade de hidrocarbonetos formados, a alteração da atmosfera de reação de hidrogénio para azoto, promoveu maiores reações de quebra de ligação, o que levou à formação de hidrocarbonetos de cadeia menor, entre o n-C₆ e o n-C₁₁.

Na Figura 6.33, em que se apresentam as concentrações das espécies de alcanos identificados nos ensaios à temperatura de 400°C, já se verifica uma maior semelhança entre as espécies de alcanos formados, e respetivas quantidades. As espécies de alcanos identificados em maior percentagem volumétrica foi o n-heptano (n-C₇), seguido do n-hexano (n-C₆) e do n-octano (n-C₈) com concentrações idênticas.

No caso do ensaio de hidrogenação, foram obtidas concentrações de 17 % (v/v) para o n-heptano, e de 12 % (v/v) para o n-hexano (n-C₆) e para o n-octano (n-C₈). A espécie de alcano identificado em menor concentração foi o n-tetradecano (n-C₁₄) no ensaio de pirólise, com um valor de 0,6% (v/v).

Os alcanos com cadeia de carbono mais longa, entre o n-decano e o n-tricosano, apresentaram concentrações inferiores a 3 % (v/v), o que indica que o aumento da temperatura promoveu o desencadeamento de reações de *cracking* mais extensas que no caso analisado anteriormente, de temperatura de reação inferior.

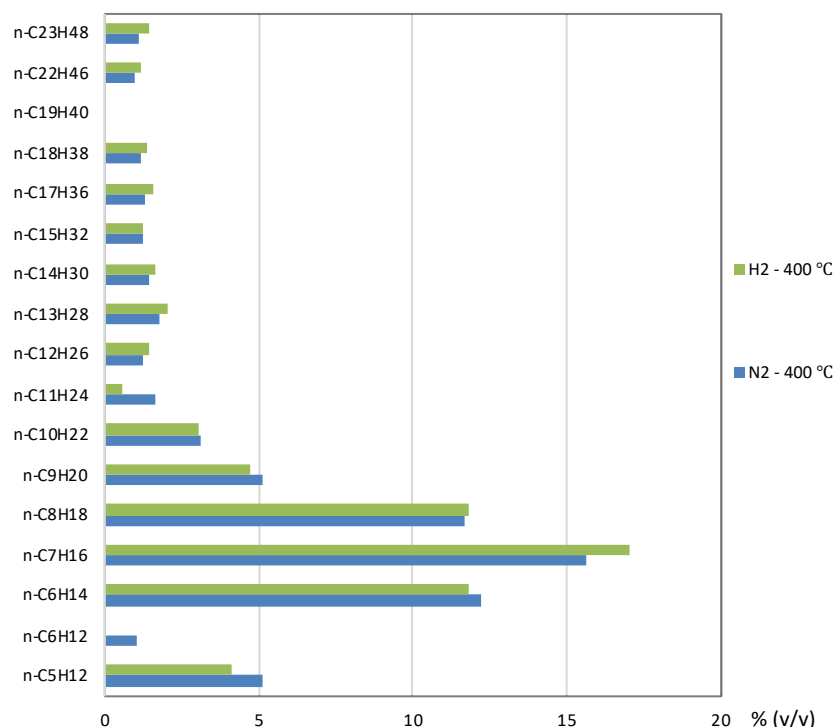


Figura 6.33: Percentagem volumétrica relativa de n-alcanos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional nos ensaios realizados à temperatura de 400°C.

Quanto à composição destas fases em hidrocarbonetos de cadeia entre n-C₁₅ e n-C₁₈, a alteração da atmosfera reacional de reativa para inerte provocou uma ligeira diminuição na percentagem relativa destes compostos, provavelmente porque as reações de *cracking* foram mais extensas, o que levou à formação de compostos mais leves.

Na Figura 6.34, na qual se apresentam as percentagens de n-alcanos para os ensaios realizados à temperatura de reação mais elevada, verifica-se, à semelhança do caso anterior, que as espécies de alcanos identificadas, assim como a sua concentração relativa são idênticas.

Para esta temperatura de reação, a espécie de alcano que se identificou em maior quantidade no destilado foi o heptano, com um valor de 17 % (v/v), no processo de pirólise.

A segunda espécie identificada em maior quantidade foi o n-pentano, para o processo de hidrogenação, com uma concentração de 15 % (v/v). Nos ensaios realizados a esta temperatura não foram identificados compostos de cadeia superior ao nonadecano (n-C₁₉).

No estudo de Emori et al., o composto presente em maior concentração é o n-C₅, resultante do processo de pirólise à temperatura de 450 °C. Os autores verificaram ainda que, uma vez que a concentração de água foi sempre maior do que a concentração de óxidos de carbono (CO_x) nos produtos, a reação de hidrodesoxigenação foi o processo predominante na desoxigenação da MP (óleo de soja). (Emori et al., 2016)

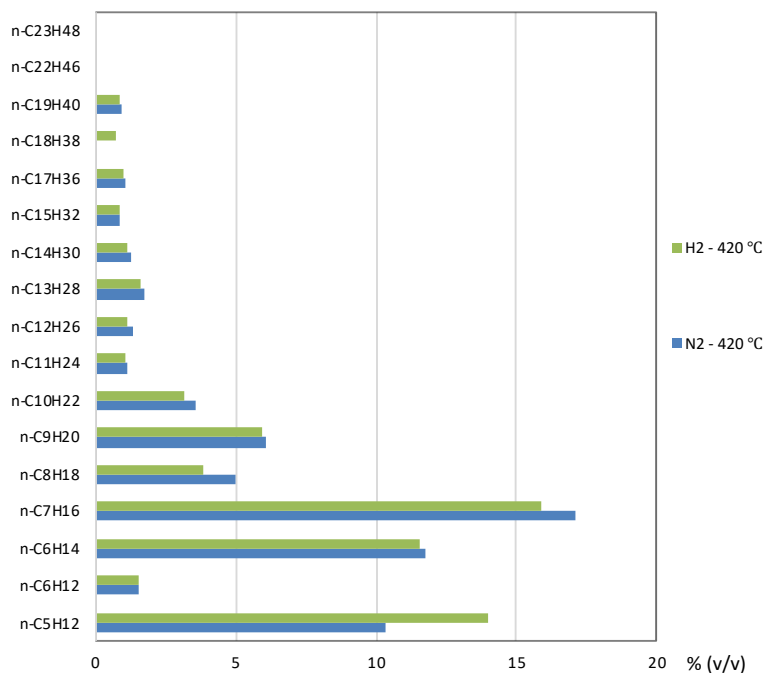


Figura 6.34: Percentagem volumétrica relativa de n-alcanos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional nos ensaios realizados à temperatura de 420°C.

O processo para o qual ocorreu uma maior taxa de conversão dos alcanos n-C₁₇ e n-C₁₈, foi o de hidrogenação ocorrido à temperatura de 380 °C, com valores de 7 % (v/v) e de 5% (v/v) para cada espécie, respetivamente.

Com o incremento da temperatura nos ensaios de hidrogenação, verificou-se uma acentuada diminuição na percentagem de n-alcanos de cadeia carbónica longa, mais concretamente entre o n-C₁₄ e o n-C₂₃. Este acontecimento, deve-se ao favorecimento da ocorrência de extensas reações de *cracking*, provocadas pelos aumentos de temperatura implementados.

Nos ensaios de pirólise é também verificada uma diminuição dos n-alcanos de cadeia longa. No entanto, esta diminuição não é tão acentuada, o que sugere que nos ensaios efetuados com este processo, os referidos compostos são convertidos quase na sua totalidade em alcanos mais leves, o que é concordante com Emori et al., pois a utilização de uma atmosfera inerte (N₂) promove maior capacidade de *cracking* dos compostos, o que se comprova pela composição dos destilados em elementos pesados. (Emori et al., 2016)

Quanto à maior ou menor presença nos destilados de compostos na gama de n-alcanos entre o n-C₁₅ e n-C₁₈ (hidrocarbonetos da fração do gasóleo), o ensaio em que se observaram melhores rendimentos foi o de hidrogenação (atmosfera reativa) à menor temperatura de reação, de 380 °C.

Em geral, nos ensaios realizados à temperatura de 400 e 420 °C, as concentrações de alcanos identificadas não variam muito quando comparadas entre diferentes ensaios à mesma temperatura, o que sugere, que a utilização de uma atmosfera reativa, para estas temperaturas, não se revelou tão vantajosa quanto esperado.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

7. Conclusões

A cada dia que passa, existe uma maior necessidade de encontrar alternativas aos combustíveis fósseis atualmente utilizados. Tanto por fatores políticos, sociais, económicos, ou ambientais, é essencial que a dependência energética nos derivados fósseis existente atualmente tenha um fim. É neste sentido, que têm sido efetuados estudos de avaliação do potencial de utilização de diversas matérias e resíduos na produção de biocombustíveis.

É importante mencionar que, uma vez que não foram encontrados estudos em que tenha sido utilizada a mesma matéria-prima, não foi possível realizar uma comparação com os resultados obtidos nesta dissertação. Contudo, recorreu-se a estudos onde foram utilizadas outras matérias primas de origem vegetal, em condições de reação semelhantes.

Neste trabalho pretendeu-se estudar o potencial de valorização de um efluente do setor oleícola, através da sua conversão numa mistura rica em hidrocarbonetos, evitando o custo de tratamento associado a este efluente, e efetuando a sua valorização.

Os processos de conversão utilizados foram a hidrogenação e a pirólise. A composição dos produtos obtidos a partir destes processos, de modo a obter um produto com propriedades semelhantes aos combustíveis atuais, isto é, da mesma gama de hidrocarbonetos, depende de vários fatores. Para o efeito é necessário estudar a variação dos diversos parâmetros reacionais até que sejam determinadas as condições mais favoráveis para a obtenção do produto desejado. Neste trabalho foi efetuada a variação do parâmetro de temperatura e do tipo de atmosfera reacional.

Nos ensaios de hidrogenação foram obtidos rendimentos da fase líquida e da fase gasosa, de 96% e de 4%, respetivamente. Quanto ao rendimento do produto orgânico líquido, os rendimentos variaram entre 61 e 66%. Estes valores encontram-se dentro da gama de rendimento obtida nos estudos consultados e, em alguns dos casos, o rendimento da fase líquida obtida na presente dissertação é superior.

Quanto à conversão da MP em hidrocarbonetos, esta parece ter sido efetuada numa percentagem elevada, pois o produto resultante é constituído por hidrocarbonetos com cadeia entre o n-C₅ e o n-C₂₃. Foi verificado que o aumento da temperatura promoveu a extensão e intensidade das reações de *cracking*, o que levou ao aparecimento de compostos de cadeia mais pequena, entre o n-C₅ e o n-C₉.

Quanto ao produto gasoso, este era composto essencialmente por CO₂ e CO, e hidrocarbonetos, desde o metano (CH₄) até ao butano (C₄H₁₀). No processo de hidrogenação, o rendimento na formação de CO₂ variou entre 41% e os 75%, enquanto o CO variou entre 17% e os 20%. No caso da pirólise, o rendimento na formação de CO₂ variou entre os 15% e os 78%, enquanto o rendimento de CO variou entre 4% e os 15%. A composição da fase gasosa em hidrocarbonetos variou entre 25% e 43%, no processo de hidrogenação, e entre 22% e 30% no processo de pirólise. É de referir que o gás que é recolhido após o decorrer da reação, pode ser introduzido novamente no processo através da sua recirculação, ou então utilizado no aquecimento do reator, o que permite a diminuição do custo associado à hidrogenação.

No primeiro estudo efetuado para a presente dissertação, o efeito do incremento da temperatura entre 380°C e 400°C, levou a uma diminuição no rendimento da fase gasosa, e a um aumento no rendimento da fase líquida. No entanto, para este mesmo incremento, ocorreu uma diminuição do rendimento de

CO₂, e um aumento de hidrocarbonetos na fase gasosa, o que sugere que ocorreu um aumento das reações de *cracking*, pois foram identificados compostos de menor cadeia. Com a passagem da temperatura de 400°C para 420°C, verificou-se uma diminuição da fase líquida, e o respetivo aumento da fase gasosa, em relação ao ensaio anterior. Quanto à presença de hidrocarbonetos na fase gasosa, este valor foi máximo a esta temperatura. Em relação à percentagem relativa de n-alcenos, n-alcenos e de compostos aromáticos não demonstrou variações significativas entre os ensaios de maior temperatura. No entanto, verificou-se que no ensaio de temperatura mais elevada, existe maior formação de hidrocarbonetos com menores dimensões, entre o n-C₅ e o n-C₆.

No segundo estudo efetuado, em que foi avaliado o efeito da temperatura no processo de pirólise, os resultados obtidos apresentaram maior congruência com os encontrados na literatura, em relação ao estudo anterior. Com o incremento da temperatura de 380°C para 400°C, verificou-se uma diminuição do rendimento líquido, acompanhado por um aumento no rendimento de fase gasosa e da aquosa. Para esta mesma variação, quanto à fase gasosa foi verificada uma diminuição do rendimento de CO₂, de 78% para 57%, enquanto o rendimento em hidrocarbonetos gasosos teve um ligeiro aumento, de 22% para 26%. Em relação à fase líquida, verificou-se também que a dimensão da maioria dos compostos que a constitui diminuiu, o que sugere que a ocorrência das reações de *cracking* foi promovida pelo incremento de temperatura. Com a passagem da temperatura de reação para 420°C, verificou-se novamente uma diminuição do rendimento líquido, acompanhado pelo aumento da fração gasosa e da fração aquosa. Para a temperatura de reação de 420°C, verificou-se uma diminuição do CO, de 15% para 4%, e do CO₂ de 57% para 15%, acompanhada por um ligeiro aumento de hidrocarbonetos gasosos, de 26% para 29%. À semelhança do estudo anterior, também foi para o ensaio de pirólise realizado a temperatura mais elevada que se obteve um maior rendimento de hidrocarbonetos líquidos de pequena dimensão, entre o n-C₅ e o n-C₆.

Segundo a comparação entre os ensaios realizados à mesma temperatura, mas para processos diferentes, foi possível aferir as principais diferenças nos rendimentos e produtos obtidos através da alteração da atmosfera reacional. Com a alteração da atmosfera reacional para inerte (azoto), verifica-se que os rendimentos mássicos líquidos obtidos são inferiores quando comparados com os obtidos perante uma atmosfera reacional (hidrogénio). Este acontecimento não se verificou no ensaio de menor temperatura, provavelmente devido ao fato de que para esta temperatura a decantação prévia da MP não foi efetuada. A redução do rendimento mássico líquido com a utilização de uma atmosfera reacional inerte, pode dever-se ao maior favorecimento das reações de *cracking* e à maior formação de compostos gasosos.

Nos ensaios realizados à temperatura de 420°C, verificou-se para ambos os processos em estudo uma diminuição do rendimento mássico líquido, no entanto, esta diminuição foi mais acentuada no processo de pirólise, com uma diminuição do rendimento da fase orgânica líquida de 69% para 54 %, acompanhado por um aumento da fase gasosa de 3,6% para 8,5%. Os resultados verificados através do incremento da temperatura sugerem que esta variação promove a quebra das ligações carbono de forma mais extensa, o que leva à formação de hidrocarbonetos mais pequenos e leves, e que podem ser gases.

Segundo a comparação efetuada no último estudo, entre a constituição das frações líquidas obtidas nos ensaios à mesma temperatura, verifica-se que a concentração de espécies de menor dimensão, ou seja, com menor número de carbono, é sempre superior no caso da utilização de uma atmosfera inerte. No ensaio de pirólise à temperatura de 380°C foi identificado um rendimento de alcanos de pequena cadeia, entre o n-C₅ e o n-C₇, de 22%. No ensaio de hidrogenação, à mesma temperatura, foi obtido um rendimento de 1% para a mesma gama de alcanos. Com o aumento da temperatura, verifica-se uma

maior formação de alcanos de cadeia curta, no entanto, é para o processo de pirólise que foram identificados maiores rendimentos de alcanos leves, e de compostos gasosos.

Após a análise quantitativa e qualitativa dos produtos obtidos nos processos de conversão termoquímica estudados, conclui-se que a temperatura para a qual se verificou uma maior conversão dos compostos iniciais em hidrocarbonetos foi de 420°C. Em relação ao tipo de atmosfera reacional utilizado, reativa ou inerte, é possível aferir que a utilização de uma atmosfera reativa promove reações de saturação mais extensas, e leva à formação de compostos de maior cadeia, n-C₁₅ e o n-C₁₈. A utilização de uma atmosfera inerte promove a ocorrência de reação de *cracking* mais extensas, o que leva à maior formação de compostos de cadeia leve e de compostos gasosos. Ou seja, a escolha do tipo de atmosfera reacional deve ser efetuada de acordo com o tipo de produtos que se pretende obter, no entanto, de um ponto de vista económico, a utilização de uma atmosfera inerte, ou seja, do processo de pirólise, revela-se mais favorável.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

8. Críticas ao trabalho e sugestões

Com o objetivo de melhorar a qualidade dos resultados, pela menor introdução de erro associado às medições, e aos processos efetuados anteriormente ao ensaio em estudo, é importante mencionar algumas metodologias que poderão ser utilizadas em futuros estudos.

Na presente dissertação, a MP utilizada encontrava-se conservada numa arca frigorífica, e por isso em estado sólido. Aquando da realização de cada ensaio, foi retirada uma porção de MP para um recipiente, e esperou-se que esta passasse ao estado líquido, para que o processo de decantação, para retirada da água livre na MP, fosse possível. Uma vez que este processo foi realizado no início de cada experiência, existe a possibilidade da constituição da porção de MP utilizada em cada ensaio, não ser semelhante às restantes. Assim, sugere-se que em futuros trabalhos, em que as condições de conservação e de tratamento prévio da MP sejam semelhantes, que seja efetuado o processo de decantação uma só vez, e para uma maior quantidade de MP, de modo a garantir uma homogeneidade na constituição da porção de MP utilizada em cada ensaio.

O estudo realizado poderia ainda ser complementado através de uma caracterização mais aprofundada dos produtos líquidos obtidos, através da medição do número de octanos e de cetanos, da densidade, da viscosidade, do ponto de turvação, do poder calorífico superior e inferior e de uma avaliação das propriedades de frio. Esta caracterização permitiria uma comparação mais detalhada com as normas existentes dos combustíveis convencionais.

Por fim, seria interessante uma avaliação económica dos processos de conversão utilizados, que tivesse em consideração o custo associado à MP, aos consumos energéticos e materiais, nas diferentes fases do estudo. Esta avaliação, para além de permitir uma análise do ciclo de vida (ACV) do produto obtido, estabeleceria uma relação de custo/quantidade para os dois processos estudados.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

9. Referências

- Aatola, H., Larmi, M., Sarjovaara, T. (2008). “Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy-Duty Engine”. *SAE International*, 12.
- Agarwal, D., Kumar, L., Agarwal, A.K. (2008). “Performance evaluation of a vegetable oil fuelled compression ignition engine”. *Renewable Energy*, 33, 1147–56.
- Associação Portuguesa de Produtores de Biocombustíveis (APPB) - www.appb.pt - – Consultado em Agosto de 2018.
- Baptista, F. J., Silva, L.L., Murcho, D. (2014). “Manual de eficiência energética em lagares.” *Research Gate*
- Bhalerao M.S., Wako, F.M., Reshad A.S., Goud V.V. (2018). “Catalytic *cracking* of waste cooking oil for biofuel production using zirconium oxide catalyst.” *Industrial Crops and Products*, 118, 282-289.
- Barradas, M. (2013). “Estudo da reacção de hidrogenação das misturas de óleos de origem animal e vegetal”. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, Lisboa.
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Kalogianni, A., Pilavachi, P. A. (2010). “Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal”. *Bioresource Technology*, 101, 6651–6656.
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Sfetsas, T., Kalogianni, A. (2010). “Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition”. *Bioresource Technology*, 101, 7658–7660.
- Bezergianni, S., Kalogianni, A., Dimitriadis, A. (2012). “Catalyst Evaluation for Waste Cooking Oil Hydroprocessing.” *Fuel* 93: 638–41.
- Bridgwater, A. (2003). “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass”. *Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102.
- Casa do Azeite - www.casadoazeite.pt – Consultado em Julho de 2018.
- Charusiri, W., Yongchareon, W., Vitidsant, T. (2006). “Conversion of Used Vegetable Oils to Liquid Fuels and Chemicals over HZSM-5, Sulfated Zirconia and Hybrid Catalysts”. *Korean J. Chem. Eng.* 23(3): 349–55.
- Costa, P. A. (2006). “Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos”. Tese de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa.
- Dandik, L., Aksoy, H.A. (1998). “Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor”. *Fuel Processing Technology*. 57: 81-92
- Decisão da Comissão Europeia (2014/955/UE). Jornal Oficial da União Europeia.

DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia. (2015). www.dgeg.gov.pt/

Diário da República n.º 52/2015, 2º Suplemento, Série I de 2015-03-16.

Diretiva Europeia 1513/2015 do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia. Jornal Oficial da União Europeia, de 15/9/2015.

Diretiva 2009/28/CE. (2009). Jornal Oficial da União Europeia, 2, 16-62, de 15/6/2009.

Dogruel, S., Olmez-Hanci, T., Kartal, Z., Arslan-Alaton, I., Orhon, D. (2009). “Effect of Fenton’s oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater.” *Water Research*, 43(16), 3974–3983.

EDIA – Empresa de Desenvolvimento e Infra-estruturas do Alqueva, SA. (2018) <http://www.edia.pt/pt/>

Emori, E.Y., Hirashima, F.H., Zandonai, C.H., Ortiz-Bravo, Fernandes-Machado, N.R.C., Olsen-Scaliante, M.H.N. (2016). “Catalytic *cracking* of soybean oil using ZSM5 zeolite” *Catalysis Today* 279 Part 2, 168-176

EIA. (2015). International Energy Statistics from U. S. Energy Information Administration.

ENSE – Entidade Nacional para o Setor Energético. <http://www.enmc.pt>

Estratégia Portugal 2020 - <https://www.portugal2020.pt/Portal2020>

Faungnawakij, K., Srifa, A., Itthibenchapong, V., Viriya-empikul, N., Charinpanitkul, T., Assabumrungrat, S. (2014). “Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS₂/γ-Al₂O₃ catalyst.” *Bioresource Technology*, 158, 81-90.

Fonseca, A. R. M. (2013). “Pirólise de óleos vegetais de elevada acidez”. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Lisboa.

GASIN - Gases Industriais, S.A (Grupo Air Products)

Huber, G.W., O’Connor P., Corma A. (2007). “Processing Biomass in Conventional Oil Refineries: Production of High Quality Diesel by Hydrotreating Vegetable Oils in Heavy Vacuum Oil Mixtures.” *Applied Catalysis A: General*, 329, 120–29.

INE – Instituto Nacional de Estatística - www.ine.pt

IOC – International Olive Council. 2018. <http://www.internationaloliveoil.org/>

Kiril Mert, B., Yonar, T., Yalili Kiliç, M., Kestioğlu, K. (2010). “Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes”. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1–3), 122–128.

Maher, K.D., Bressler, D.C. (2007). “Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals.” *Bioresource Technology* Vol. 98. p. 2351–2368.

- Mikkonen, S., Neste Oil Corporation, Hartikka, T., Kuronen, M., Saikkonen, P. (2012). “Hydrotreated vegetable oil – a premium renewable biofuel for diesel engines.”
- Ngo, T.-A., Kim, J., Kim, S. K., Kim, S.-S. (2010). “Pyrolysis of soybean oil with H-ZSM5 (Proton-exchange of Zeolite Socony Mobil #5) and MCM41 (Mobil Composition of Matter No. 41) catalysts in a fixed-bed reactor.” *Energy*, 35, 2723–2728.
- Ogunkoya D., Roberts W.L., Fang T., Thapaliya N. (2015). “Investigation of the effects of renewable diesel fuels on engine performance, combustion, and emissions”. *Fuel* 140, 541-54.
- Oteros, J. (2014). “Modelización del ciclo fenológico reproductor del olivo (*Olea europaea* L.)”. *Research Gate*
- Pinto, F., Martins, S., Gonçalves, M., Costa, P., Gulyurtlu, I., Alves, A., (2012). “Hydrogenation of rapeseed oil for production of liquid bio-chemicals.” *Applied Energy*, 102, 272-282.
- Pinto, F., Varela, F., Gonçalves, M., André, R., Costa, P., Mendes, B. (2013). “Production of Bio-hydrocarbons by hydrotreating of pomace oil.” *Fuel*, 116, 84-93.
- Pinto, S. I. (2013). “Produção de biocombustíveis líquidos por pirólise seguida de hidrogenação de misturas de óleos vegetais num conceito de bio-refinaria”. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Programa Operacional Sustentabilidade e Eficiência no Uso de Recursos (PO SEUR) - <https://poseur.portugal2020.pt/pt/> - Consultado em Maio de 2018.
- Projeto Converte - <http://converte.lneg.pt/> - Consultado em Maio de 2018.
- Reis, P. M. (2016). “Estudo de processo de tratamento de águas residuais de lagares de azeite.” Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Satyarthi, J. K., T. Chiranjeevi, D. T. Gokak, and P. S. Viswanathan. (2013). “An Overview of Catalytic Conversion of Vegetable Oils/fats into Middle Distillates.” *Catalysis Science & Technology* 3, 70.
- Sonthalia, A., and N. Kumar. (2017). “Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review”. *Journal of the Energy Institute*, 1–17.
- Stumborg, M., Wong, A., Hogan E. (1996). “Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement”. *Bioresource Technology*, 56, 13-18.
- Šimáček, P., Kubička D., Gustav Š., Pospíšil, M. (2009). “Hydroprocessed Rapeseed Oil as a Source of Hydrocarbon-based Biodiesel.” *Fuel* 88, 456–460.
- Šimáček, P., Kubička D., Kubičková, I., Homola, F., Pospíšil, M., Chudoba, J. (2011). “Premium Quality Renewable Diesel Fuel by Hydroprocessing of Sunflower Oil.” *Fuel* 90, 2473–79.
- Xu L., Cheng J., Liu P., Wang Q., Xu Z., Liu Q, Shen J., Wang L. (2018). “Production of bio-fuel oil from pyrolysis of plant acidified oil.” *Renewable energy* 130, 910-919.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

ANEXO A



Figura A. II: Fotografia da autoclave na qual foram realizados os ensaios da presente dissertação, construído em Hastelloy C-276 pela Parr Instruments.



Figura A. II: Fotografia do forno utilizado no aquecimento da autoclave construído por Termolab – Fornos Elétricos, Lda.



Figura A. IV: Fotografia do controlador digital do forno construído por Termolab – Fornos Elétricos, Lda., onde é seleccionada a temperatura do forno da Figura II – Anexo A.



Figura A. IV: Fotografia do controlador digital (Parr 4842) utilizado no controlo da temperatura e da pressão interior da autoclave utilizada na presente dissertação.



Figura A. VI: Fotografia do contador de gás utilizado na presente dissertação, de modo a medir o volume de gás extraído do interior da autoclave.



Figura A. VI: Fotografia do aparato experimental utilizado no processo de destilação da fração orgânica obtida nos ensaios realizados na presente dissertação.



Figura A. VIII: Fotografia da ampola de decantação contendo a matéria-prima, onde se observa a separação de fases da MP a ser utilizada, da água livre presente no estado inicial da mesma.



Figura A. VIII: Fotografia da ampola de decantação contendo os produtos líquidos obtidos após o processo de hidrogenação ou de pirólise, onde se observa a separação da fase orgânica líquida (a castanho escuro), da água (incolor) formada na reação.

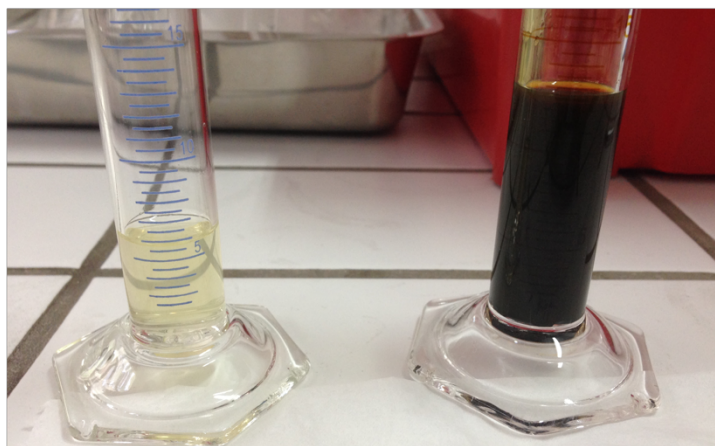


Figura A. X: Fotografia das provetas contendo água (incolor), á esquerda, e a fase orgânica líquida (a castanho escuro), á direita, um exemplo do obtido nos ensaios realizados na presente dissertação.

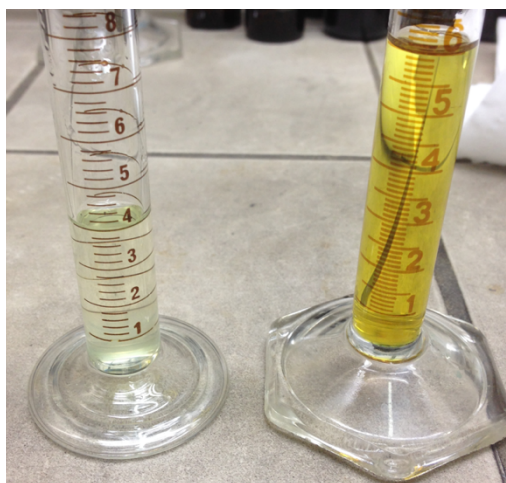


Figura A. X: Fotografia das provetas contendo o exemplo da 1ª fração destilada (incolor), á esquerda, e a 2ª fração destilada (amarelo translúcido), á direita.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

ANEXO B

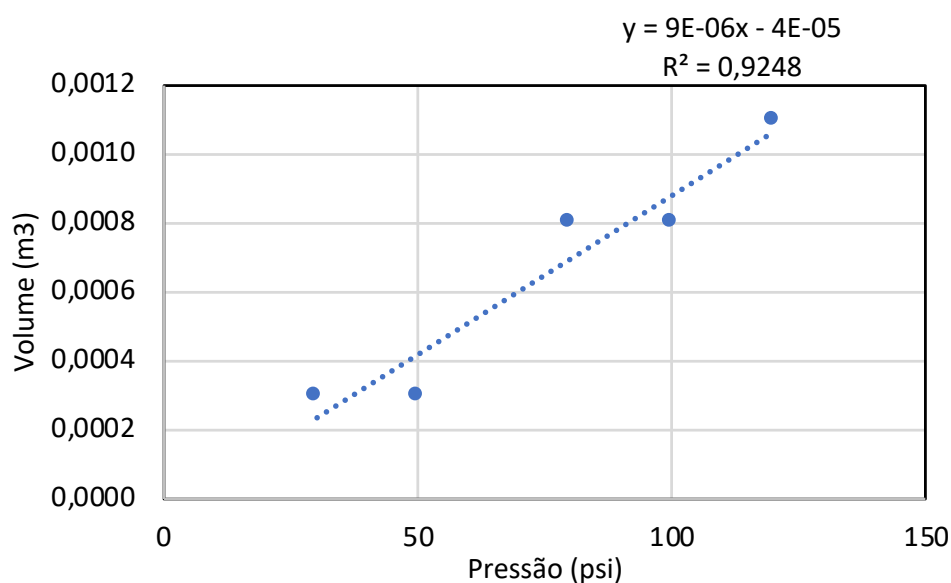


Figura B.I: Reta de calibração da autoclave para a utilização de uma atmosfera reacional reativa (hidrogénio).

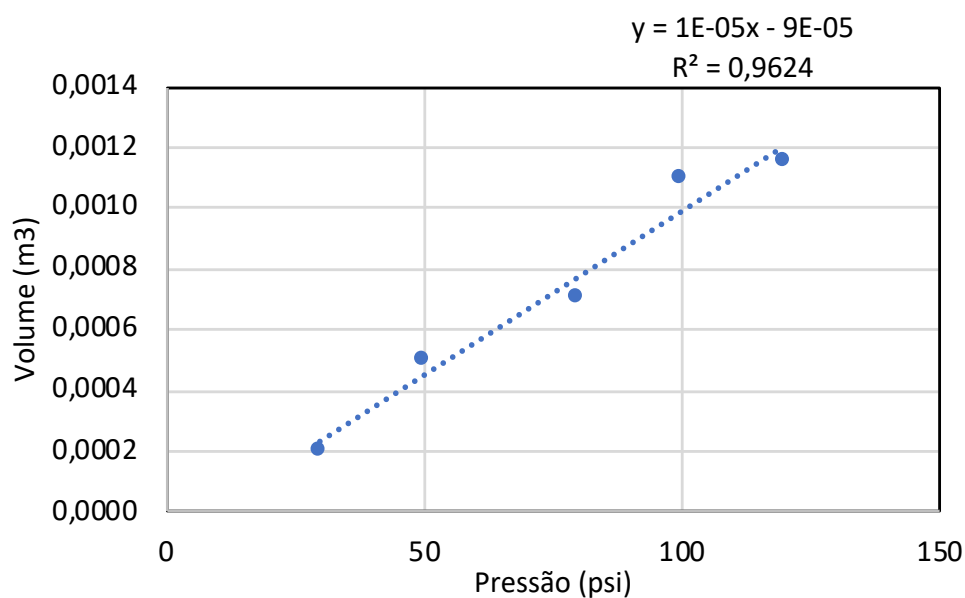


Figura B. II: Reta de calibração da autoclave para a utilização de uma atmosfera reacional inerte (pirólise).

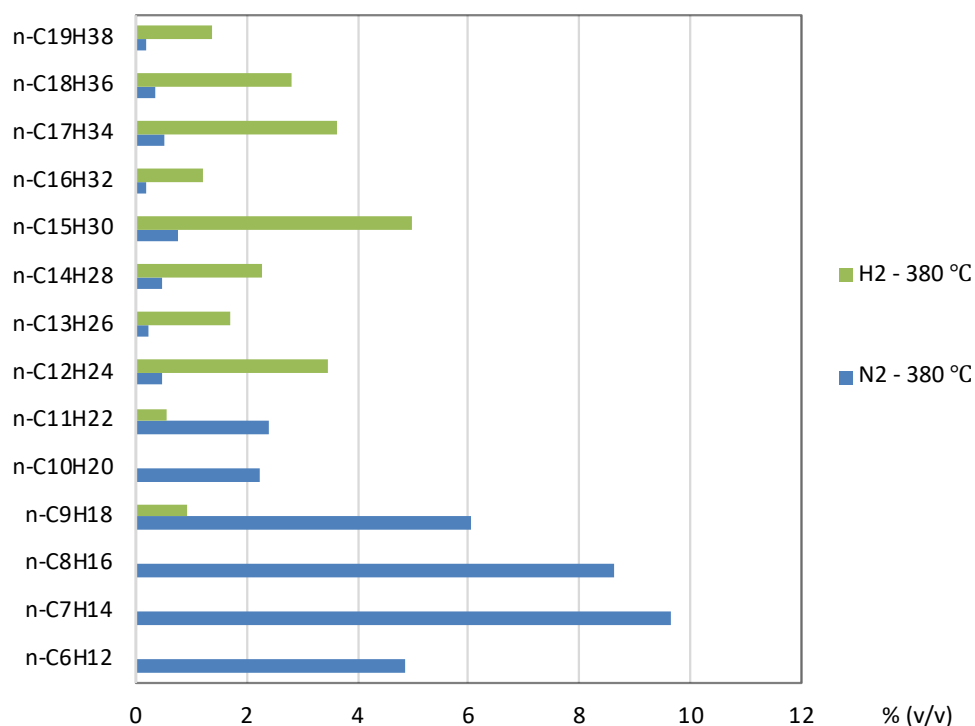


Figura B.III: Percentagem volumétrica relativa de n-alcenos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional nos ensaios realizados á temperatura de 380°C

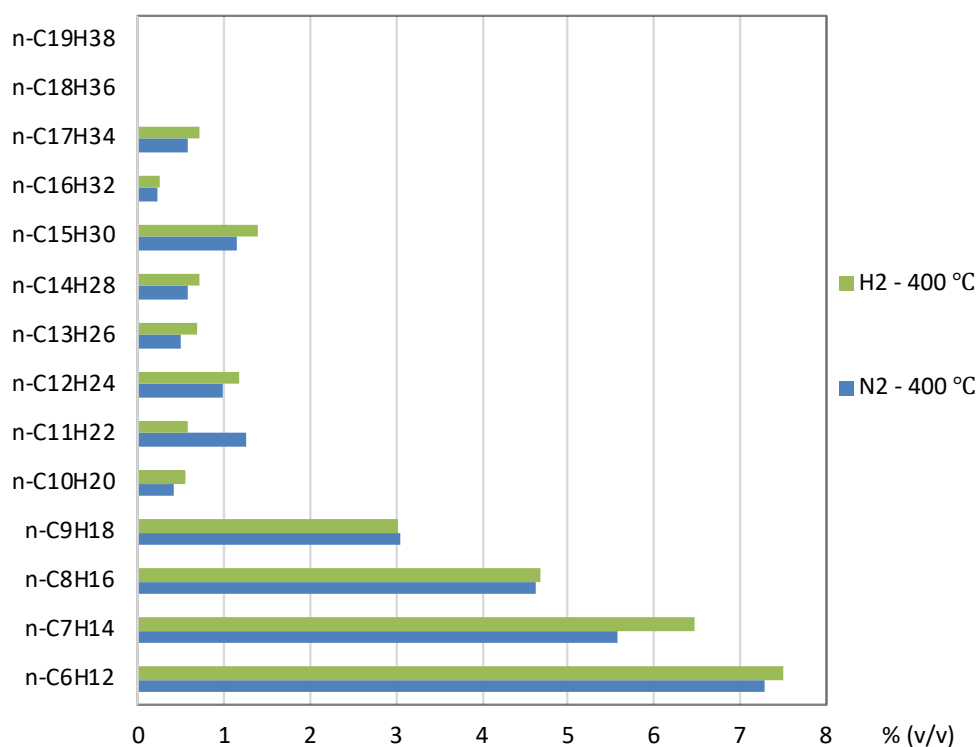


Figura B.IV: Percentagem volumétrica relativa de n-alcenos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional nos ensaios realizados á temperatura de 400°C

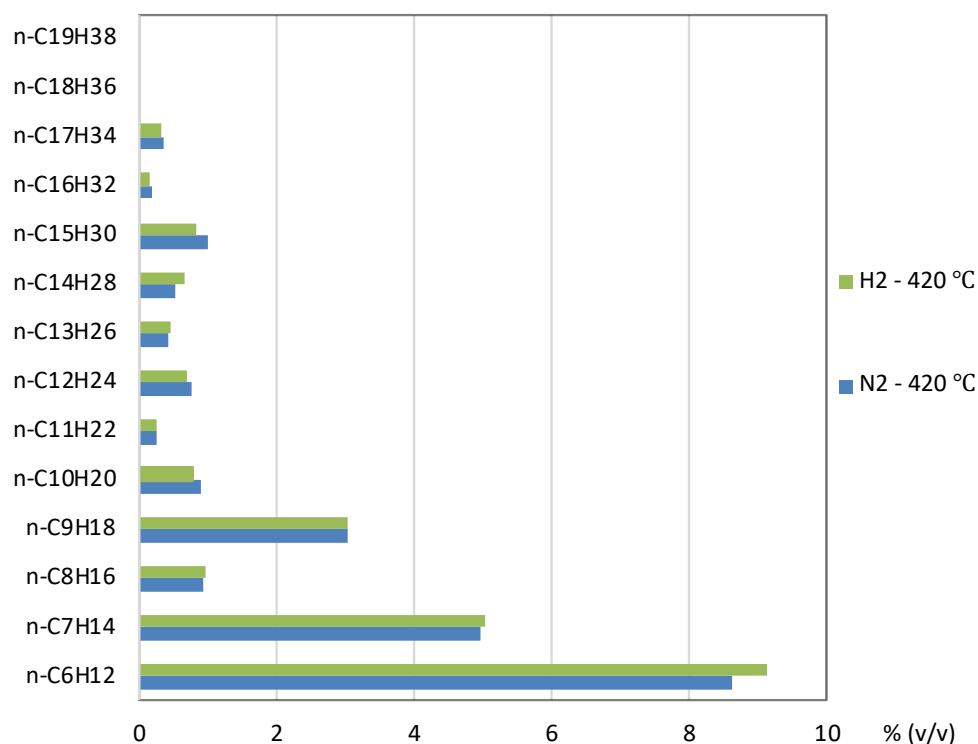


Figura B.V: Percentagem volumétrica relativa de n-alcenos presentes nas frações líquidas, obtidas no estudo do efeito da alteração da atmosfera reacional nos ensaios realizados á temperatura de 420°C

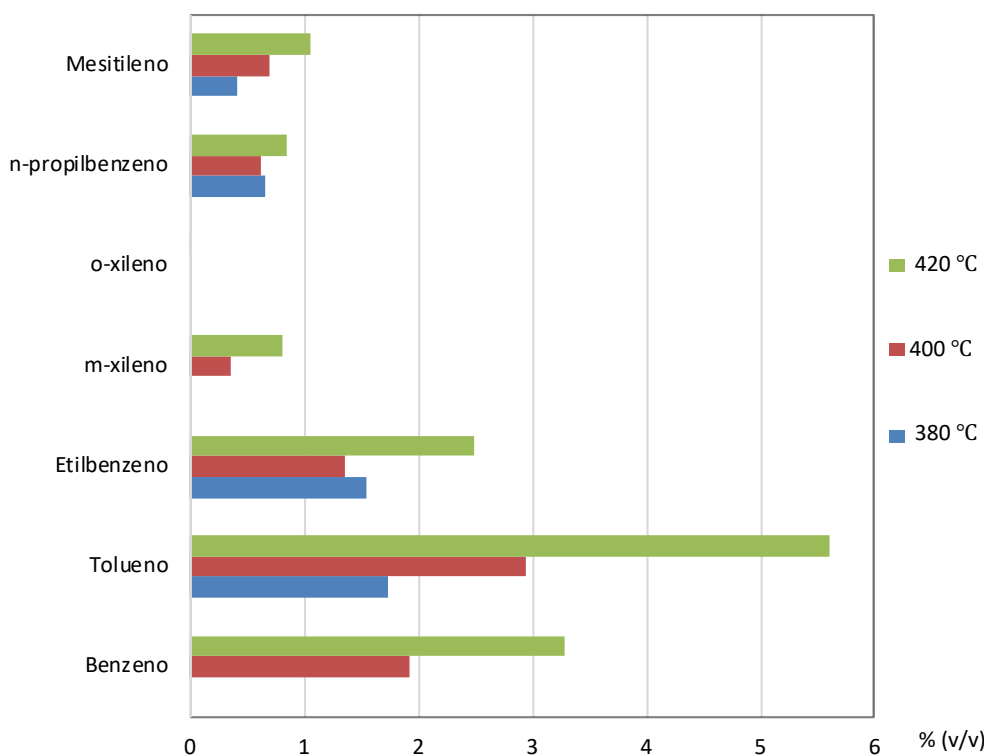


Figura B.VI: Percentagem volumétrica relativa de compostos ramificados presentes nas frações líquidas obtidas no estudo do efeito da temperatura no processo de hidrogenação.

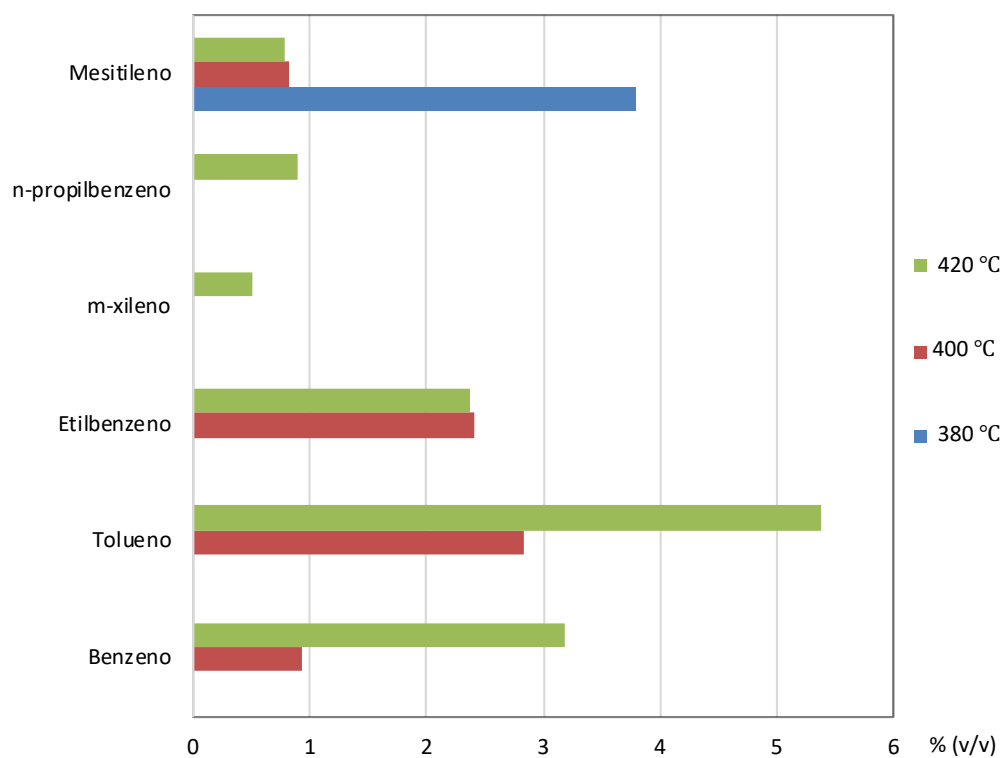


Figura B.VII: Percentagem volumétrica relativa de compostos ramificados presentes nas frações líquidas obtidas no estudo do efeito da temperatura no processo de pirólise.

